EINFLUSS KONZENTRIERTER SALZLÖSUNGEN AUF DIE PHYSIKO-CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN QUELLFÄHIGER TONMINERALE:

KONSEQUENZEN FÜR DEN EINSATZ VON BENTONIT ALS VERSATZMATERIAL IN EINEM ENDLAGER FÜR SCHWACH- UND MITTELRADIOAKTIVE ABFÄLLE IN SALZFORMATIONEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Geologe
Heiko Hofmann
aus
Darmstadt

-2003-

ERKLÄRUNG

Ich erkläre hiermit gemäß § 7, Abs. 3b der Promotionsordnung der Universität Heidelberg für die Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät vom 14. Oktober 1986, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Heiko Hofmann,

Heidelberg, den

Gutachter:

Priv. Doz. Dr. L. N. Warr

Prof. Dr. M. Isenbeck-Schröter

DANKSAGUNG

Neben den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen und Ergebnissen zur Thematik des Einflusses von Salzlösungen auf die Eigenschaften von Smektit wurde über einen Versuchszeitraum von rund 3 $^{1}/_{2}$ Jahren auch die Stimmung des Doktoranden in Abhängigkeit der Versuchsdauer verfolgt (Abb. 1). Die Stimmung schwankte deutlich, jedoch ohne einen erkennbaren Trend hin zu besserer oder schlechterer Stimmung zu zeigen. Auffällig ist jedoch, dass die Stimmung am Ende des Versuchszeitraumes einen Höhepunkt erreicht, kurz zuvor jedoch auf einen negativen Wert abgefallen war. Weiterhin wurde ein Motivations-Frust-Index (MFI) eingeführt welcher dem Aha-Index (AI), dem Quotienten aus Aha-Effekten und konstruktiver Kritik und aus schlechten Versuchsergebnissen gegenüber gestellt wurde. Abb. 2 zeigt eine sehr gute Korrelation des GFI mit den Einflüssen auf die Stimmung durch negative und positive Faktoren (AI).

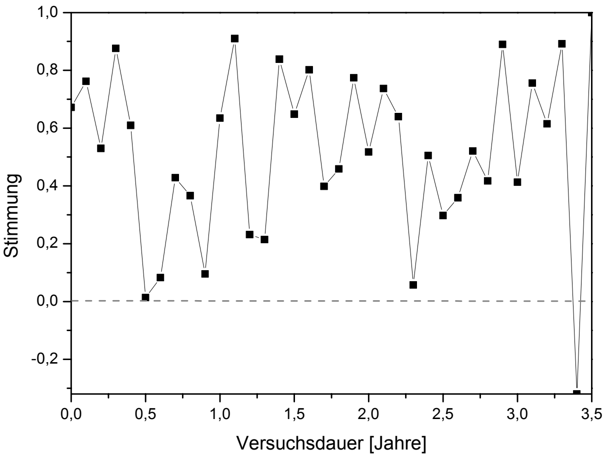


Abb. 1: Stimmung in Abhängigkeit der Versuchsdauer.

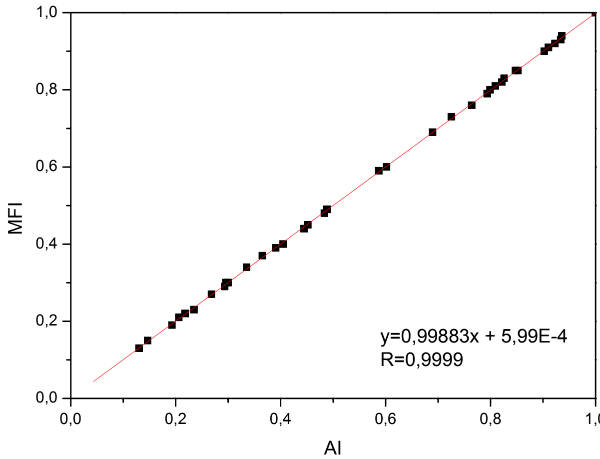


Abb. 2: Gegenüberstellung des MFI und des AI.

Die Ergebnisse werden derart interpretiert, dass Aha-Erlebnisse sowie die konstruktive Kritik und sonstige Unterstützung jeder Art durch vertraute und hilfsbereite Personen die Stimmungswerte des Doktoranden im Rahmen der vorgelegten Arbeit in sehr positiver Weise beeinflusste.

Ich danke allen Personen, die in irgendeiner Form zum erfolgreichen Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben, sei es durch konstruktive Kritik, finanzielle Förderung, Hilfe bei organisatorischen Dingen, Logistik, teilweise sehr ausführliche wissenschaftliche Diskussionen oder einfach dadurch, dass sie mich und meine Launen während dieser Zeit ertragen haben: *Laurence N. Warr, Jae-Il Kim* und *Andreas Bauer* für die Betreuung, dem *Forschungszentrum Karlsruhe* für die Finanzierung des Projektes, der *analytischen Abteilung des INE*, meinen Kollegen und Freunden *Anja Schleicher, Volker Metz, Eva-Maria Emig, Fernando Ayllon-Quevedo, Juan Perez-Claro, Michael Päsold, Oliver Rügner* und meinen Eltern und Großeltern *Heidrun* und *Gerhard, Anna* und *Friedrich Hofmann* und allen anderen, die ich aus Versehen vergessen habe!

Für

Anna und Friedrich

INHALT

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

TABELLENVERZEICHNIS

LISTE DER ABKÜRZUNGEN

Ab	**Alb**it
AkEnd	**A**rbeits**k**reis Auswahlverfahren **End**lagerstandorte
BET	spezifische Oberfläche (Autoren: **B**runauer, **E**mmett und **T**eller)
BMU	**B**undes**M**inisterium für **U**mweltschutz und Reaktorsicherheit
BfS	**B**undesamt **f**ür **S**trahlenschutz
Bt	**B**io**t**it
B-W-A	(-Methode) **B**ertaut-**W**arren-**A**verbach-Metode (Berechnung der Kristallitgdicke)
Cal	**Cal**cit
CEC	**C**ation-**E**xchange-**C**apacity (engl. für KAK)
cps	**c**ounts **p**er **s**econd (Intensitätseinheit von RDA-Reflexen)
Cu-TET	**Cu(II)**-**T**ri**E**thylen**T**etramin
DFD	**D**efect-**F**ree **D**istance (= Anzahl der Silikatschichten bis zum nächsten Kristalldefekt)
DLVO	DLVO-Theorie = Theorie elektrostatischer Wechselwirkungen kolloidaler Teilchen in Dispersionen (Autoren: **D**ejaguin, **L**andau, **V**ervey und **O**verbeek)
EDTA	**E**thylene **D**iamine **T**etra **A**cetic acid
eq	equivalent (engl. = Äquivalent - in Einheit der Schichtladung und KAK)
FWHM	**F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum (= Halbwertsbreite von RDA-Reflexen)
Fsp	**F**eld**sp**at
Gly	**Gly**col bzw. Äthylenglycol
Gm	**G**li**m**mer
HAW	**H**igh **A**ctive **W**aste
Hbl	**H**orn**bl**ende
ICP-AES	**I**nductively-**C**oupled-**P**lasma – **A**tom-**E**mission-**S**pectroscopy
IAEA	**I**nternational **A**tomic **E**nergy **A**gency
I/M	**I**llit/**M**uskovit
JCPDS	**J**oint **C**ommittee of **P**owder **D**iffraction **S**tandards
Kao	**Kao**linit
KAK	**K**ationen-**A**ustausch-**K**apazität
K-Bentonit	Montmorillonit- arme Bentonite mit hohem Kalium-Gehalt (in Illit und Biotit)
Kfsp	**K**ali**f**eld**sp**at
LAW	**L**ow **A**ctive **W**aste
LFV	**L**ösungs-**F**eststoff-**V**erhältnis
MAW	**M**edium **A**ctive **W**aste
OECD	**O**rganisation for **E**conomic **C**ooperation and **D**evelopment
pH	**p**otentia **H**ydrogenii (H^+ Konzentration in Lösungen)
ppm/ppb	**p**arts **p**er **m**illion/**b**illion
Q-Lösung	gesättigte, quinäre Standardlösung der marinen Salze
Qz	**Q**uar**z**
RDA	**R**öntgen**D**iffraktometrie-**A**nalse
REM	**R**aster-**E**lektronen**M**ikroskop
REM-EDX	REM-**E**nergy-**D**ispersive-**X**-ray-spectroscopy
RFA	**R**öntgen**F**luoereszens**A**nalyse
SWy-2	**S**tandard **Wy**oming **2 (**Montmorillonit-Standard der Clay Mineral Society)
UV-VIS	**U**ltra**V**iolet-**Vis**ible Spektroskopie
$V_{(A,B,R,T)}$	Elektrostatische Wechselwirkung (A=Van-der-Waals- Anziehung; B=Born sche Abstoßung, R=elektrostatische Abstoßung, T=Gesamt-Wechselwirkung)
XRD	**X**-**R**ay **D**iffraction (engl. für RDA)

ZUSAMMENFASSUNG

Quellfähige Tonminerale (Smektite) sollen aufgrund ihrer günstigen Abdichtungseigenschaften und Sorptionsfähigkeit für Wasser, Kationen und organische Komplexe als Versatzmaterial bei der Entsorgung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen eingesetzt werden. Wegen günstiger natürlicher Barriereeigenschaften und der guten Erschließung von Bergwerken kommen in Deutschland Salzformationen als Wirtsgestein in Betracht, wo Smektite eine Barriere gegen zutretende Lösungen und potentiell frei werdende Radionuklide bilden sollen. Hierdurch soll die Erreichbarkeit der Biosphäre durch Schadstoffe langfristig verhindert werden. Um diese Anforderungen zu erfüllen, ist es jedoch erforderlich, dass die Tonminerale einerseits in konzentrierten Salzlösungen und andererseits über Zeiträume von mindestens 10000 Jahren stabil bleiben und ihre Eigenschaften beibehalten. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass Smektite auch innerhalb sehr kurzer Zeiträume (Stunden, Tage) unter Temperaturen oberhalb ~80°C Mineralalterationen erfahren können und bei pH-Werten außerhalb des Neutralpunktes Auflösungsprozessen unterliegen können.

Die vorliegende Arbeit präsentiert Laboruntersuchungen zum Verhalten und der Stabilität von zwei aktivierten Industriebentoniten (IBECO SEAL-80 und TIXOTON TE) und einem natürlichen Bentonit (Wyoming-Montmorillonit SWy-2) unter dem Einfluss verschiedener Salzlösungen, einschließlich einer Q-Lösung ($MgCl_2$), bei 25-50°C und pH-Werten zwischen 6,5 und 7,5. Die Stabilität von Smektit unter solchen Bedingungen wurde bisher nicht ausreichend untersucht. Die Laborexperimente wurden daher speziell auf die Bedingungen, welche im norddeutschen Forschungsbergwerk Asse, einem Versuchsendlager für schwach- und mittelradioaktive Abfälle, zu erwarten sind, ausgerichtet. An Hand von Untersuchungen der Lösungs- und Feststoffchemie mittels ICP-AES und RFA über einen Zeitraum von 2 Jahren konnte gezeigt werden, dass innerhalb der ersten Versuchstage für Smektite typische Zwischenschicht-Kationenaustauschprozesse stattfinden. Hinweise auf mineralogische bzw. kristallchemische Veränderungen der Minerale, Mineraltransformationen oder Neubildung von Mineralphasen, verursacht durch die Salzlösungen, konnten jedoch nicht gefunden werden. Dies ist durch Untersuchungen der Kristallstruktur (X-ray scattering domain size) sowie der Schichtladung und Schichtladungsverteilung belegt. Auflösungserscheinungen in geringem Ausmaß zeigten lediglich akzessorische Mineralphasen innerhalb der untersuchten Bentonite. Es ist davon auszugehen, dass die Smektitphasen chemisch in Salzlösung auch über geologisch relevante Zeiträume unter niedrig temperierten Bedingungen stabil sind. Die argentinische Lago-Pellegrini Bentonitlagerstätte ist ein natürliches Fallbeispiel, wo Smektite über einen Zeitraum von 65 Millionen Jahre in direktem Kontakt mit evaporitischen Gesteinen stabil blieben. Trotz der chemischen Stabilität tendieren die experimentell untersuchten Bentonite während des Kontaktes mit Salzlösung zur Bildung sandkornartiger Aggregate. Hierdurch werden Quellfähigkeit, Kationenaustauschfähigkeit und somit auch die Sorptionseigenschaften für Kationen, Wasser und organische Komplexe massiv eingeschränkt. Die Erhöhung der Permeabilität ermöglicht Fluidmigration und die Radionuklid-Mobilität wäre möglicherweise begünstigt. Dieser physikalische Aspekt könnte die Effektivität von Smektit als impermeable Barriere erheblich reduzieren.

SUMMARY

Bentonites, namely the swelling montmorillonites (smectite), are being considered as potential backfill material in repositories for low-to-medium grade radioactive waste in deep geologic formations due to their ability to sorb water, cations and organic complexes. In Germany, salt formations have been evaluated as potential host rock due to their natural barrier properties and availability of underground mines. Here, smectites are expected to act as an impermeable barrier and sorbant against the possible infiltration of brines and/or escaping radionuclides, thus protecting the biosphere from hazardous waste. In order to act as a long-term barrier and sorbant, it is a requirement that these clay minerals remain stable in salt brines over long time periods of at least 10 000 years and their important properties need to be maintained. Previous research indicates that smectites can alter within short time periods under temperatures lying above 80°C and may undergo dissolution at pH values differing from neutral conditions.

This study addresses the behaviour and stability of two commercially mixed and activated bentonites (IBECO SEAL-80 and TIXOTON TE) and one natural material (Wyoming-montmorillonite SWy-2) under the influence of different salt brines, including a concentrated $MgCl_2$-rich brine (Q-brine) at 25-50°C and pH-values of 6.6 and 7.5. The stability of smectite under such conditions has not yet been well studied. The laboratory experiments adopted are specifically designed to match the predicted conditions in the German Asse salt mine: A test-repository for low-to-medium grade radioactive waste. Investigations of the solution- and solid-phase chemistry using ICP-AES and XRF over the time range of up to 2 years showed that smectite-typical interlayer cation exchange processes occurred within the first days of the experiments. However, no detrimental chemical or mineralogical alterations, such as transformations producing new mineral products, could be identified. This is emphasized by no modification of the crystal structure, such as the X-ray scattering domain size, the layer charge and layer charge distribution characteristics of the smectite phases. Only the accessory mineral phases, abundant in most bentonites, showed minor dissolution effects, as detected in the solution chemistry. It is suggested that the chemical properties of the smectite also remain stable over geologically long time periods in low-temperature saline environments. The natural case study of the Argentinian Lago-Pellegrini bentonite deposit is an example where the smectite has remained unaltered in contact with evaporite deposits for a period as long as 65 million years.

Despite the chemical stability, the bentonites used in the laboratory experiments revealed a tendency to form sand-grain-like aggregates during contact with the salt brines. This effect dramatically reduced the swelling- and cation exchange capacity of the clay and thus decreased the ability of bentonite to sorb water, cations and organic complexes. The formation of aggregates is a significant effect, which will enhance the permeability of the backfill, allowing solution migration and potentially, even radionuclide mobility. This physical aspect thus reduces the effectivity of smectite as an impermeable barrier.

1 Einleitung

Smektite gehören aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften zur wichtigsten industriell genutzten Tonmineralgruppe. Vor allem in der Deponietechnik wird seit langer Zeit Bentonit als Dichtungsmaterial eingesetzt, um die Hydrosphäre vor Schadstoffen zu schützen, welche aus Abfällen freigesetzt werden können (Lagaly, 1993b; Müller-Vonmoos & Kohler, 1993). Mit Aufnahme der Untersuchungen zur Endlagerung radioaktiver Abfälle zu Beginn der 60er Jahre haben Smektite, bzw. Bentonite als potenzielles Versatzmaterial besondere Bedeutung erlangt (Appel, 1983; Madsen, 1998; Herbert, 1999). Neben der guten Verfügbarkeit von Bentonit sind auch seine günstigen physiko-chemischen Eigenschaften wie Quellfähigkeit und die mitunter daraus resultierende niedrige Permeabilität sowie gute Sorptionsfähigkeit für Kationen, Wasser und organische Komplexe wichtige Kriterien der Überlegung, Bentonit als Versatzmaterial bei der Entsorgung radioaktiver Abfälle einzusetzen (AkEnd, 2002).

Die Endlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen hat hierbei den höchsten Stellenwert, da das umgebende Gebirge eine mächtige natürliche Barriere bildet. Durch den Einsatz von Bentonit als Versatzmaterial, welches die verbleibenden Hohlräume zwischen Endlagerbehälter und Gebirge ausfüllt, soll der Zutritt von Grundwasser oder Lösungen ins Endlager und deren Kontakt mit den Behältern verhindert werden (Kim *et al.*, 1999). Sollte dennoch der Fall eintreten, dass Lösungen ins Endlager eindringen, den Endlagerbehälter erreichen und möglicherweise zu dessen Korrosion führen, was eine Freisetzung von Schadstoffen nach sich ziehen kann, soll die hohe Kationenaustauschkapazität von Smektit die Sorption von Radionukliden und deren Bindung im Zwischenschichtraum der Minerale begünstigen und so die Erreichbarkeit der Biosphäre durch kontaminierte Lösungen verhindern.

Zwar wird dieser „schlimmste Fall“ für sehr unwahrscheinlich gehalten, jedoch sind die günstigen Eigenschaften von Smektit stark von den Umgebungsbedingungen, wie Temperatur, Lösungschemie und pH abhängig, denen das Material ausgesetzt ist. Beispielsweise entwickeln hochradioaktive Abfälle Wärme, wobei die Temperaturen im Behälter-Nahbereich bis zu 200°C erreichen können (AkEnd, 2001). Es ist bekannt, dass Smektite empfindlich auf Temperaturen in dieser Größenordnung durch Alteration reagieren, wodurch die o.g. Eigenschaften eingeschränkt bzw. verloren gehen können. Experimente mit Smektit unter Temperaturen in dieser Größenordnung haben in einigen Fällen kurzfristig, oft innerhalb weniger Stunden bis Tage, zur Illitisierung des Materials bzw. Neubildung von Zeoliten und Feldspat geführt (Eberl & Hower, 1977; Inoue, 1983; Komareni & White, 1983; Komarneni & Roy, 1983). Auch in der Natur sind die quellfähigen Tonminerale langfristig (im geologischen Sinne) prograden Alterationsprozessen unterworfen. Smektite, welche etwa durch oberflächliche Verwitterung gebildet wurden, können durch fortwährende Sedimentation in große Versenkungstiefen geraten, wo sie hohen Drucken und Temperaturen ausgesetzt sind, wie zahlreiche paläozoische „K-Bentonite“ (wegen eines hohen Kalium-Gehaltes in Illit und Biotit) (Huff *et al.,* 1998). Gleichzeitig nimmt der Anteil von quellfähigen Tonmineralen gegenüber den nicht- quellfähigen wie beispielsweise Illit und Chlorit ab. Ein unerwünschter Vorgang, da die

neu gebildeten Mineralphasen weder Quellfähigkeit noch die wichtige Sorptionsfähigkeit besitzen, wie die der Alteration zum Opfer gefallenen Smektite.

Ein weit größerer Anteil radioaktiver Abfälle ist schwach- bis mittelradioaktiv und entwickelt keine bzw. nur geringfügig Wärme. Doch auch unter niedrigen Temperaturen wurden in Experimenten mit verschiedenen Lösungen Mineralalterationen bzw. Auflösung von Smektit beobachtet. Beispielsweise wurde in niedrigmineralisierten Lösungen, wie sie in einem Endlager in kristallinem Gestein zu erwarten wäre, bei pH Werten, welche teils deutlich vom neutralen Bereich abwichen, über Auflösung von Smektit berichtet (Zysset & Schindler, 1996; Metz & Ganor,1999; Cama *et al.*, 2000; Huertas *et al.*, 2001; Metz, 2001).

Aufgrund günstiger geologischer Verhältnisse und Gesteinseigenschaften wird in Deutschland Steinsalz als Endlagermedium favorisiert. Im Falle eines Grundwasser- bzw. Lösungszutrittes innerhalb eines Endlagers in einer Salzformation käme das Versatzmaterial mit einer konzentrierten Salzlösung in Kontakt. In Salzlösungen konnten unter niedrigeren Temperaturen zwar ebenso Alterationserscheinungen bei Smektiten beobachtet werden, jedoch auch hier unter teils deutlich höheren Protonen- bzw. Hydroxylionenkonzentrationen (Eberl *et al.*, 1993; Bauer & Berger, 1998; Kasbohm *et al.*, 2000). Allerdings ist man der Auffassung, dass sich Minerale in Lösungen mit niedriger Ionenkonzentration generell sehr viel leichter lösen als in solchen mit hoher Ionenkonzentration, was aus Berechnungen der jeweiligen freien Reaktionsenthalpien für verschiedene Mineralphasen in solchen Lösungen hervorgeht (Curtis, 1990, 2000). Dies ist mitunter ein weiteres wichtiges Kriterium für die Überlegung, radioaktive Abfälle nicht nur in tiefen geologischen Formationen, sondern sogar in Salzformationen zu entsorgen.

Im norddeutschen Forschungsbergwerk Asse wurden bis Ende der siebziger Jahre zu Testzwecken rund 126000 Gebinde schwach- und mittelaktive Abfälle eingelagert. Als potentielle Endlager in Salz sind derzeit die Schachtanlagen Gorleben und Morsleben im Gespräch. Aufgrund der bisherigen Erkenntnisse über die Stabilität von Smektit in Salzlösungen, auch unter niedrigtemperierten Bedingungen, ist in einem solchen Szenario möglicherweise eine Alteration des Materials, verbunden mit einem partiellen bzw. vollständigen Verlust der wichtigen Barriereeigenschaften, zu erwarten. Dennoch liegen zu dieser Problematik bisher kaum Erkenntnisse vor, welche vor allem niedrigtemperierte Bedingungen sowie Lösungszusammensetzungen berücksichtigen, wie sie tatsächlich in einem Endlager in Salzformationen für schwach- und mittelradioaktive Abfälle zu erwarten sind.

Um Bentonit als Versatzmaterial in einem nuklearen Endlager einsetzen zu können, ist es daher von entscheidender Bedeutung, dass einerseits die Stabilität von Smektit in Salzlösungen genau bekannt ist und andererseits die günstigen Eigenschaften des Materials langfristig auch unter teils extremen Anforderungen nicht beeinträchtigt werden. Die von den Behörden geforderte Langzeitsicherheit eines nuklearen Endlagers erfordert die Stabilität sowie gleichbleibende Eigenschaften der Barrierekomponenten, insbesondere des Versatzmaterials, über Zeiträume von bis zu 10^6 Jahren. Zur Beurteilung der Langzeitsicherheit nuklearer Endlager in Salz ist eine genaue Kenntnis der Wechselwirkungen der verschiedenen Barrierenkomponenten wie Art des Abfalls, Behältermaterial, Versatzmaterial und Gebirge über

lange Zeiträume notwendig (Müller-Vonmoos & Kohler, 1993). Solche Zeiträume sind jedoch experimentell nicht realisierbar. Allerdings handelt es sich bei Bentonit um ein natürliches Gestein, welches geologische Alter von vielen Millionen Jahren aufweisen kann, so dass die geologische Rekonstruktion der Bildungs- und Lagerungsbedingungen natürlicher Bentonitlagerstätten möglicherweise wichtige Hinweise zum Faktor Zeit beinhaltet.

1.1 Ziele der vorgelegten Arbeit

Aufgabe der vorgelegten Arbeit ist die detaillierte Untersuchung des Einflusses von hochkonzentrierten Salzlösungen auf die physiko-chemischen Eigenschaften von Smektit unter niedrigtemperierten Bedingungen, wie sie in einem nuklearen Endlager für schwach- bis mittelradioaktive Abfälle zu erwarten sind (< 50°C). Ziel der Arbeit ist die Darstellung der Ergebnisse sowie deren Bewertung im Zusammenhang mit der Eignung von Bentonit als Versatzmaterial in einem nuklearen Endlager in Salz aus physikalischer, geochemischer und kristallchemischer Sicht. Besondere Aufmerksamkeit wird hierbei dem Einfluss von Salzlösungen auf die Partikeleigenschaften, Kationenaustauschkapazität sowie Schichtladung von Smektit gewidmet. Letzteren Eigenschaften ist besondere Bedeutung beizumessen, da sie einen detaillierten Einblick in die kristallchemische Struktur der Tonminerale erlauben. Im Einzelnen werden folgende Aspekte im Rahmen der vorgelegten Arbeit behandelt:

- Der Einfluss konzentrierter Salzlösungen auf die Partikeleigenschaften von Smektit. Es geht hierbei um die Beurteilung, ob Smektit seine günstigen physikalischen Eigenschaften wie Quellfähigkeit und somit die Fähigkeit, der Selbstabdichtung auch in salinarer Umgebung behält.
- Der Einfluss konzentrierter Salzlösungen auf die kristallchemischen Eigenschaften von Smektit. Hierbei sollen Auflösung bzw. Neubildung sekundärer Mineralphasen ebenso wie Mineraltransformationen berücksichtigt werden. Besonderes Augenmerk richtet sich hierbei auf Änderungen der Kationenaustauschkapazität und Schichtladung, da diese wichtige Aussagen zur Sorptionsfähigkeit des Materials beinhalten.
- Es soll evaluiert werden, inwiefern sich die im Labor unter zeitlicher Begrenzung erzielten Ergebnisse auf natürliche Systeme übertragen lassen bzw. ob umgekehrt natürliche Systeme zur Beantwortung dieser Frage herangezogen werden können. Dies beinhaltet ebenso die Frage, ob generell Aussagen über eine Langzeitstabilität im Sinne der Vorgaben für eine Langzeitsicherheitsanalyse von 10^4 bis 10^6 Jahren (A-kEnd, 2001) getroffen werden können.
- Letztlich soll geklärt werden, welche Konsequenzen die erzielten Ergebnisse auf die Anwendbarkeit von Bentonit als Versatzmaterial in einem Endlager für schwach- und mittelaktive Abfälle mit geringer Wärmeentwicklung in Salzformationen haben.

Zur Klärung dieser Fragen wurden die Wechselwirkungen verschiedener, teils industriell vorbehandelter, teils natürlicher Bentonite mit Salzlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung unter niedrigtemperierten Bedingungen über einen Zeitraum von maximal 750 Tagen in

Abhängigkeit der Versuchsdauer mit Hilfe von batch-Experimenten (= geschlossene Gefäße) untersucht. Am Beispiel des norddeutschen Forschungsbergwerkes Asse wurden die dortigen Verhältnisse bezüglich Lösungschemie und Temperaturbedingungen für eine Versuchsreihe möglichst realitätsnah im Labor nachvollzogen. Neben Bestimmung der Lösungschemie der Salzlösungen und der Feststoffchemie der Bentonite wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrieanalyse (RDA), Raster-Elektronenmikroskopie (REM) sowie Computermodellen Änderungen der physiko-chemischen Eigenschaften von Montmorillonit verfolgt. Die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität und der Schichtladung stellt hierbei einen Schwerpunkt der Untersuchungen dar, da diese Methoden einen Einblick in die Mineralstruktur der quellfähigen Tonminerale bzw. deren Kationenbelegung erlauben.

Anhand eines natürlichen Fallbeispiels, eines sehr reinen Bentonites aus einer argentinischen Lagerstätte, welche zu fast 95% aus Na-Montmorillonit besteht und ein Alter von 65 Ma aufweist, wird der Langzeitstabilitätsaspekt im Sinne der durch die Behörden geforderten Langzeitsicherheit im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls diskutiert. Die Besonderheit, welche diesen Bentonit als gutes natürliches Analogbeispiel für ein Endlager in Salzgesteinen ausweist, besteht darin, dass dieser Bentonit seit vielen Millionen Jahren im direkten Kontakt zu Salzgesteinen steht und seit seiner Entstehung bis heute stabil blieb. Darüber hinaus wurde aufgrund besonderer geologischer Lagerungsverhältnisse innerhalb dieser Gesteinsformation eine progressive Alterationssequenz von vulkanischer Asche, aus welcher Bentonit gebildet wird, hin zu fast reinem Montmorillonit in unterschiedlichen Alterationsstadien konserviert. Diese Sequenz enthält wichtige Informationen über die Bildung von Bentonit unter salinaren Bedingungen und warum Bentonit in einer solchen Umgebung über lange Zeit stabil bleiben kann.

Die aus den Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse sollen Aufschluss darüber geben, inwieweit sich quellfähige Tonminerale als Versatzmaterial eignen, bzw. ob sie unter den im Endlager in Salz herrschenden Bedingungen ihre günstigen Eigenschaften auch über die geforderten sehr langen Zeiträume behalten.

1.2 Gliederung der Arbeit

Die vorgelegte Arbeit gliedert sich folgendermaßen:

Im nachfolgenden Kapitel werden die Hintergründe der Problematik der Entsorgung nuklearer Abfälle allgemein und insbesondere in Deutschland unter Berücksichtigung der aktuellen wissenschaftlichen und politischen Situation erläutert. Dieses Kapitel beinhaltet aktuelle Konzepte zur Auswahl von Endlagerstandorten und verschafft einen Überblick über die derzeit in Diskussion befindlichen potentiellen Standorte in Deutschland.

In einem anschließenden Kapitel werden die wissenschaftlichen Hintergründe zum Aufbau und den besonderen Eigenschaften quellfähiger Tonminerale erläutert. Ein Kapitel zur Methodik umreißt die im Rahmen dieser Arbeit gewählten Analysemethoden. Der aktuelle wissenschaftlichen Stand der Kenntnisse zur Stabilität von Smektit in Salzlösungen sowie unter

verschiedenen physiko-chemischen Bedingungen wird in diesem Zusammenhang detailliert behandelt.

Nach einer Beschreibung der experimentellen Vorgehensweise werden die Versuchsergebnisse nach methodischer Gliederung ausführlich besprochen. Dabei wird zunächst auf die Charakterisierung der für die Versuche verwendeten Ausgangsmaterialien eingegangen und anschließend werden die Ergebnisse der Versuche in Abhängigkeit der Versuchsdauer vorgestellt. Am Ende dieses Abschnitts werden die Erkenntnisse der im Labor untersuchten Bentonite einander gegenüber gestellt. Die Ergebnisse der Untersuchung des argentinischen Bentonites als natürliches Fallbeispiel bilden ein eigenes Kapitel.

Zum Schluss werden die Ergebnisse dieser Arbeit unter Berücksichtigung der aktuellen wissenschaftlichen Erkenntnisse zur Stabilität von Smektit unter verschiedenen physiko-chemischen Bedingungen bezüglich der Fragestellung dieser Arbeit ausführlich diskutiert und alle untersuchte Bentonite miteinander verglichen. Schlussfolgerungen schließen die Arbeit ab.

2 Hintergründe zur Problematik der Entsorgung radioaktiver Abfälle

Aufgrund der Energiegewinnung durch Kernspaltung sowie durch Aufbereitung abgebrannter Brennelemente wird in der Bundesrepublik Deutschland bis zum Jahre 2040 mit einem Gesamtvolumen von ca. 297000 m^3 schwach- und mittelradioaktiver Abfäller mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung. gerechnet. Die Summe von hochradioaktiven, wärmeproduzierenden Abfällen beträgt bis dahin voraussichtlich rund 24000 m^3. Bei der Prognose ist der am 14.06.2000 durch die Bundesregierung festgelegte Ausstieg aus der Nutzung der Kernenergie berücksichtigt (AkEnd, 2001). Obgleich der Anteil der mittel- und hochradioaktiven Abfälle nur ca. 8% des Gesamtvolumens ausmacht, enthält er rund 99% der gesamten Radioaktivität (AkEnd, 2001), darunter hauptsächlich langlebige Radionuklide wie Plutonium (Kim, 1999; Kim *et al.*, 2001).

2.1 Sicherheitsprinzipien

Die sichere und dauerhafte Entsorgung solcher Abfälle gehört zu den zentralen Fragen, denen Politik und Wissenschaft gegenüberstehen. Um Mensch und Umwelt langfristig vor den schädlichen Auswirkungen potenzieller Schadstofffreisetzungen zu schützen, wurden 1995 durch die internationale Atomenergie-Organisation (IAEA) Sicherheitsprinzipen formuliert, denen ein Endlager für radioaktive Abfälle genügen muss (OECD, 1984; IAEA, 1995; IAEA, 1997; AkEnd, 2001). Allen voran steht die dauerhafte Isolierung radioaktiver Schadstoffe und Strahlung von der Biosphäre, um Mensch und Umwelt zu schützen. Folgende Generationen sollen zudem nicht mehr als „zumutbar“ durch die Auswirkungen der Endlagerung belastet oder verpflichtet werden. Die Rückholbarkeit radioaktiver Stoffe aus dem Endlager stellt insofern ein zusätzliches, gesellschaftliches Problem dar, da potentiell widerverwertbares, teilweise waffentaugliches Material vor dem Zugriff in krimineller Absicht geschützt werden muss. Der vollständige Verschluss des Endlagers verhindert langfristig jeglichen menschlichen Zugriff, jedoch auch in einem unvorhergesehenen Störfall. Die Frage der Rückholbarkeit ist bislang noch offen.

2.2 Endlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen und Multibarrierenkonzept

Nachdem seit Aufnahme der Arbeiten zur Endlagerung radioaktiver Abfälle zu Beginn der 60er Jahre zahlreiche unterschiedliche Entsorgungskonzepte entwickelt wurden (Entsorgung im Weltall, in der Tiefsee oder im arktischen Eis), besteht inzwischen weltweit Übereinstimmung darüber, dass tiefe geologische Formationen die technischen und sicherheitstechnischen Anforderungen an ein Endlager für radioaktive Abfälle am besten erfüllen (OECD, 1984; Herbert, 1999; AkEnd, 2001; Kim et al, 2001). Man ist zu diesem Ergebnis gelangt, da die verschiedenen, in Frage kommenden Gesteinstypen aufgrund ihrer physiko-chemischen

Eigenschaften und dem Gebirgsbau gegenüber fluiden Phasen geringe Durchlässigkeiten aufweisen, bzw. zum Teil als dicht eingestuft werden. Eines der wichtigsten Argumente ist die Tatsache, dass diese Eigenschaften über geologische Zeiträume von vielen Millionen Jahren hinweg unverändert geblieben sind und sich an diesem Zustand innerhalb ähnlicher Zeiträume mit großer Wahrscheinlichkeit nichts ändert. Man ist der Auffassung, dass geologische Formationen aufgrund ihres Isolationspotenzials in der Lage sind, Schadstoffe über sehr lange Zeiträume von der Biosphäre fernzuhalten (Gömmel, 1997; Kim, 1999; AkEnd, 2001; Kim et al, 2001). Bei richtiger Standortwahl mit günstigen geologischen Gegebenheiten wie einem einfachen tektonischen Bau, dem Fehlen tiefreichender Störungen und Klüfte, über welche Grundwasser geleitet werden könnte oder dem Fehlen rezenter Tektonik und einer geringen Permeabilität der Gesteine, hat laut AkEnd (2001) die Endlagerung in tiefen geologischen Formationen gegenüber anderen Optionen auf der Erde entscheidende Vorteile:

- zwischen Abfall und Biosphäre besteht ausreichender Abstand,
- lange Stabilität des Deckgebirges,
- geringe Strömungsgeschwindigkeit von Grundwasser, wenn solches überhaupt vorhanden ist und
- Gutes Rückhaltevermögen des Gesteins gegenüber freigesetzten Radionukliden.

Als potentielle Wirtsgesteine kommen derzeit Ton, Granit und Salz in Betracht, wobei nicht nur die Eigenschaften des Gesteins eine Rolle, sondern auch die geologischen Gegebenheiten bei der Auswahl eine Rolle spielen. So konzentrieren sich die Forschungsarbeiten zur Endlagerung in Schweden und Finnland auf Granit als Wirtsgestein, in der Schweiz, Frankreich und Belgien haben Tongesteine hohe Priorität und in Deutschland werden neben tonreichem Mergelstein (Schacht Konrad) Salzformationen (Gorleben, Morsleben, Asse) als Endlagermedium in Betracht gezogen. Die Schachtanlage Morsleben wurde in der ehemaligen DDR bereits als Endlager genutzt, ist aber seit der Deutschen Wiedervereinigung nicht mehr als solches vorgesehen. Bis zum Moratorium im Jahr 2000 wurde der Salzstock Gorleben auf seine Eignung als Endlager für hochradioaktive Abfälle geprüft. Für die Schachtanlage Konrad liegt derzeit ein Planfeststellungsantrag vor (AkEnd, 2001; BfS, 2001).

Um die strengen Sicherheitskriterien zu erfüllen, wurde ein Konzept entwickelt, wobei durch die Kombination verschiedener technischer, geotechnischer und natürlicher Barrieren dauerhaft größtmögliche Sicherheit und Isolation erreicht werden soll (Abb. 2-1). Entscheidend für die Qualität der Barrierewirkung sind neben der Konditionierung der Abfälle und dem Isolationspotenzial der Endlagerformation auch die Abstimmung von „Versatzmaterialien“ auf Abfallgebinde und Gebirge.

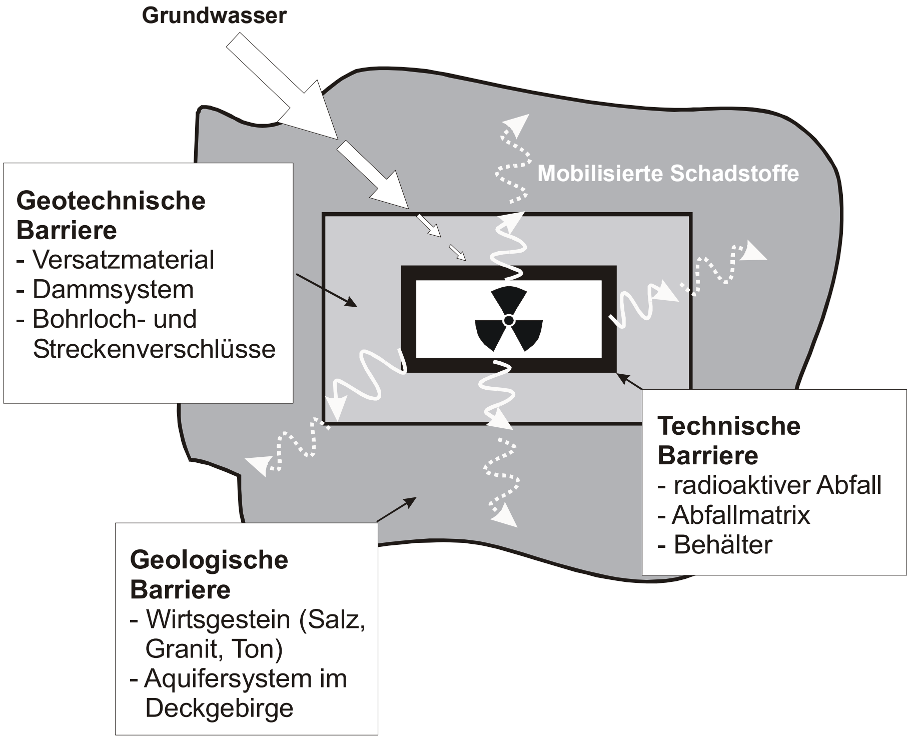


Abb. 2-1: Multibarrierenkonzept (modifiziert nach Kim *et al.*, 2001).

Am Beginn der Kette dieses sog. „Multibarrierenkonzeptes“ steht die Art und Form des Abfalls. Beispielsweise wurde die Konditionierung schwach- und mittelaktiver Abfälle (LAW = Low Active Waste; MAW = Medium Active Waste) bereits durch Einbettung in eine Zementmatrix oder die bloße Aufbewahrung in Fässern durchgeführt. Alternativ soll ein Teil der hochradioaktiven Produkte (HAW = High Active Waste) aus der Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen in eine Glasmatrix gegossen werden, wodurch die Mobilisierbarkeit der Radionuklide erschwert werden soll. Als zweite Komponente der sog. „technischen“ Barriere folgt der Abfallbehälter, welcher aufgrund des Materials und seiner Dicke den Abfall vor äußeren Einflüssen schützen soll, um so eine Schadstofffreisetzung zu verhindern. Als natürliche Barriere ist das geologische Umfeld bzw. das umgebende Wirtsgestein zu betrachten und als geotechnische Barriere das sog. „Versatzmaterial (Backfill)“, welches den verbleibenden Hohlraum zwischen Abfallbehälter und Wirtsgestein ausfüllt (Appel, 1989; Müller-Vonmoos & Kohler, 1993; Herbert, 1999; AkEnd, 2001).

2.2.1 Steinsalz als Endlagermedium und Entstehung der Salzlagerstätten Deutschlands

Nach Vorlage einer Empfehlung der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe[1] (BGR) im Jahre 1959 (Schwibach, 1990; Gömmel, 1997) fiel in der Bundesrepublik Deutschland im Rahmen des Atomprogramms die Entscheidung für Salzformationen als Endlagerstandorte. Ausschlaggebend für diese Entscheidung war unter anderem die Tatsache, dass in Norddeutschland über 200 Salzstöcke mit großen Salzmächtigkeiten und hohem geologischen Alter existieren. Darüber hinaus weist Steinsalz aufgrund seiner mineralogischen, chemischen und rheologischen Eigenschaften gegenüber anderen Wirtsgesteinen eine Reihe von Vorzügen auf:

- Salzformationen weisen seit ihrer Entstehung vor rund 250 Millionen Jahren (Perm) eine hohe Beständigkeit auf. Die Kerne der Salzstöcke hatten seit ihrer Bildung (Jura – Kreide) keine Verbindung mehr zu wasserführenden Schichten, da sie sonst aufgrund der hohen Löslichkeit der Salzminerale ausgelaugt worden wären (Gömmel, 1997).
- Steinsalz reagiert plastisch und ist in der Lage, unter gleichmäßigem, gerichteten Druck Hohlräume (Konvergenz) und Klüfte bzw. Störungen zu verschließen (Gömmel, 1997; Herbert, 1999).
- Steinsalz hat eine sehr geringe Permeabilität.
- Die hohe Wärmeleitfähigkeit von Steinsalz ist vor allem bei den wärmeproduzierenden, hochradioaktiven Abfällen von Bedeutung, da die Wärme nicht aufgestaut wird und sich über kurze Entfernungen auf ein großes Volumen verbreitet.
- Auch aus chemischer Sicht haben Salzlösungen (trotz ihrer korrosiven Wirkung auf Metalle) Vorteile bezüglich der Löslichkeit von Mineralphasen: Man ist der Auffassung, dass sich Silikatminerale in niedrigmineralisierten Lösungen leichter auflösen als in Lösungen mit hoher Ionenkonzentration (Curtis, 1990, 2000).

Diese Eigenschaften der Salzgesteine resultieren teilweise aus der Entstehungsgeschichte der Steinsalzlager Norddeutschlands, welche auf die Verdunstung von Meerwasser zurückzuführen ist, das zu Beginn des Zechsteins (Perm) das Germanische Becken in Form eines flachen Binnenmeeres bedeckte (Abb. 2-2) (Ziegler, 1982; Müller, 1988; Schmidt & Walther, 1990).

[1] Ehemals Bundesanstalt für Bodenforschung

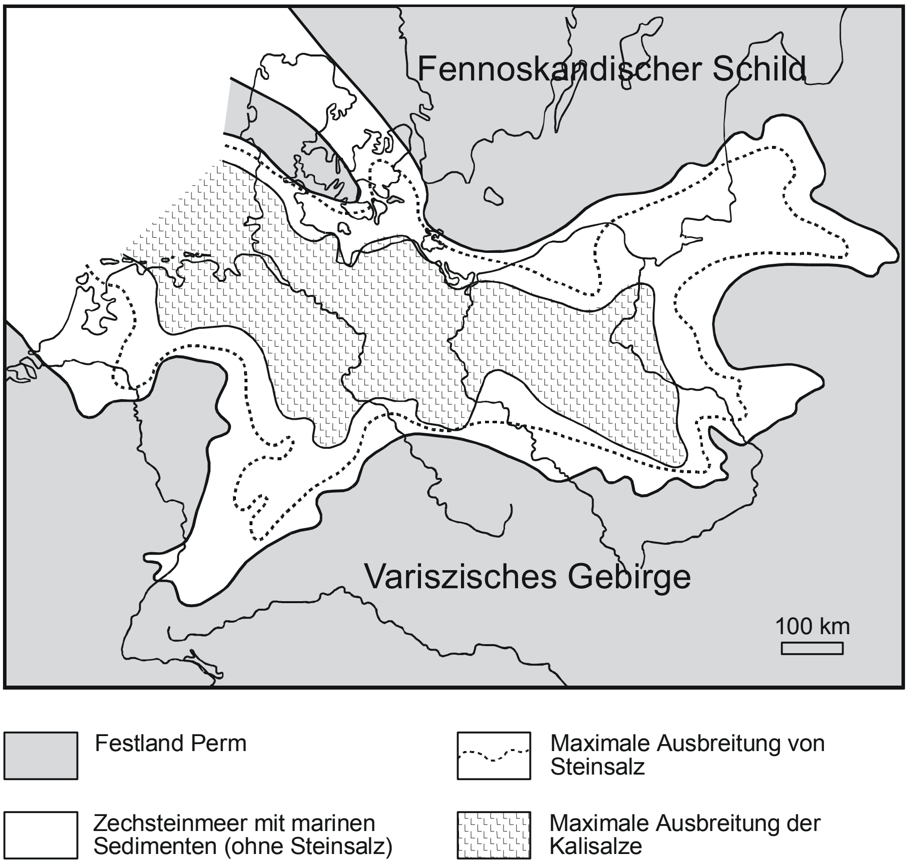


Abb. 2-2: Ausbreitung des Zechsteinmeeres und der marinen Salze im Germanischen Becken (modifiziert nach Schmidt & Walther, 1990)

Aufgrund tektonischer Bewegungen der Erdkruste wurde die Zufuhr von Frischwasser aus dem offenen Meer von Norden behindert, und durch wüstenartige Klimaverhältnisse (durch die Nähe zum Äquator) kam es zur Evaporation der im Meerwasser gelösten Karbonate, Sulfate und schließlich Salze. Durch relativ kurzfristige Änderungen der tektonischen Situation des Germanischen Beckens (Zufuhr von Meerwasser) wurden insgesamt bis zu 6 Zyklen Evaporite im Beckenzentrum (heutige norddeutsche Tiefebene) gebildet (Müller, 1988). Dort wurden auch die größten Mächtigkeiten erreicht. Während der Trias, Jura und Kreide wurden mächtige Abfolgen terrestrischer und mariner Sedimente über den Evaporiten abgelagert. Durch den Dichteunterschied der Salzgesteine zu dem darüber liegenden Deckgebirge und deren plastischer Eigenschaften begann bereits im Jura der als „Halokinese“ bezeichnete Salzaufstieg, welcher letztlich zur Ausbildung der heutigen Salzsättel in Norddeutschland führte (Trusheim, 1957).

Gegenüber Steinsalz hätte beispielsweise Granit als Endlagerformation gewisse Nachteile, da es sich um ein sprödes Gestein handelt, welches auf Spannung durch tektonische Aktivität bruchhaft reagiert. Klüfte und Risse, die hierbei entstehen, können sich innerhalb kurzer Zeit nicht wieder verschließen (höchstens langfristig im geologischen Sinne durch Kristallisation von Kluftmineralen), wozu Salzgestein prinzipiell in der Lage ist. Zudem sind Granite

oftmals über lange Zeiträume hinweg sehr gute Grundwasserleiter. Andererseits sind niedrigmineralisierte, granitische Lösungen weniger korrosiv. Tongesteine weisen allgemein, besonders aber senkrecht zu ihrer Schichtung, sehr hohe Dichtigkeiten auf. Demgegenüber können sie jedoch auch an Grenzflächen zu porösen Gesteinen (wie Sandstein) lateral als wasserführende Schichten auftreten. Als Nachteil von Steinsalzformationen muss ihre Inhomogenität, die leichte Löslichkeit der Salzminerale in Wasser sowie die stark korrosive Wirkung solcher Salzlösungen berücksichtigt werden (Herbert, 1999).

2.3 Endlagersituation in Deutschland

Aufgrund der günstigen Eigenschaften von Salz als Endlagermedium und der hohen Anzahl der durch Bergbau erschlossenen Schächte bietet sich gerade in Deutschland die Endlagerung radioaktiver Abfälle in Salzformationen an. Seit Mitte der 60er Jahre werden in Deutschland verschiedene Endlagerstandorte erkundet. Davon befinden sich 3 in Salzformationen des Zechsteins (Gorleben, Morsleben und Asse) und Schacht Konrad in Gesteinen des Oberen Jura (Korallenoolith, Oberes Oxford) (Abb. 2-3).

Obwohl international inzwischen Einigkeit über die Endlagerung in tiefen geologischen Formationen besteht, gibt es weltweit bis heute nur ein Endlager für radioaktiven Abfall aus abgebrannten Brennelementen und deren Wiederaufbereitung: Am 23.07.2002 wurde Yucca Mountain, Nevada, USA als erstes nukleares Endlager genehmigt.

2.3.1 Geplantes Endlager Gorleben

In Deutschland wurde seit 1979 der Salzstock Gorleben im Landkreis Danneberg–Lüchow als potentielles Endlager für solche Abfälle erkundet. Die Erkundung erfolgte im Staßfurt-Steinsalz in rund 800 m Teufe. Der Salzstock wird von einer ca. 300 m mächtigen Schichtenfolge des Quartärs überlagert. Die Untersuchung von Subrosionserscheinungen hat gezeigt, dass subglaziale Schmelzwässer während der Elster Kaltzeit den Gipshut über dem Salzdom bis in eine Teufe von 300 m angeschnitten haben (Duphorn, 1986). Im Zuge dieser Ereignisse wurde das carnallitische Kaliflöz Staßfurt ebenfalls bis mindestens 90 m unter dem Salzspiegel ausgelaugt. Aufgrund sicherheitstechnischer Fragen wurde diese Erkundung jedoch im Rahmen des Atomkonsens zwischen der Bundesregierung und den Energieversorgungsunternehmen am 1. Oktober 2000 für mindestens 3, längstens jedoch 10 Jahre unterbrochen (Moratorium) (AkEnd, 2001). Bis zur Klärung dieser Fragen soll das geplante Endlager in seinem jetzigen Zustand gehalten werden (BfS, 2001). Laut Bundesumweltministerium (BMU) bestehen jedoch erhebliche Zweifel an der Eignung des Salzstocks Gorleben als Endlager für radioaktive Abfälle (BMU, 2001a). Im Salzstock sind derzeit keine radioaktiven Stoffe eingelagert.

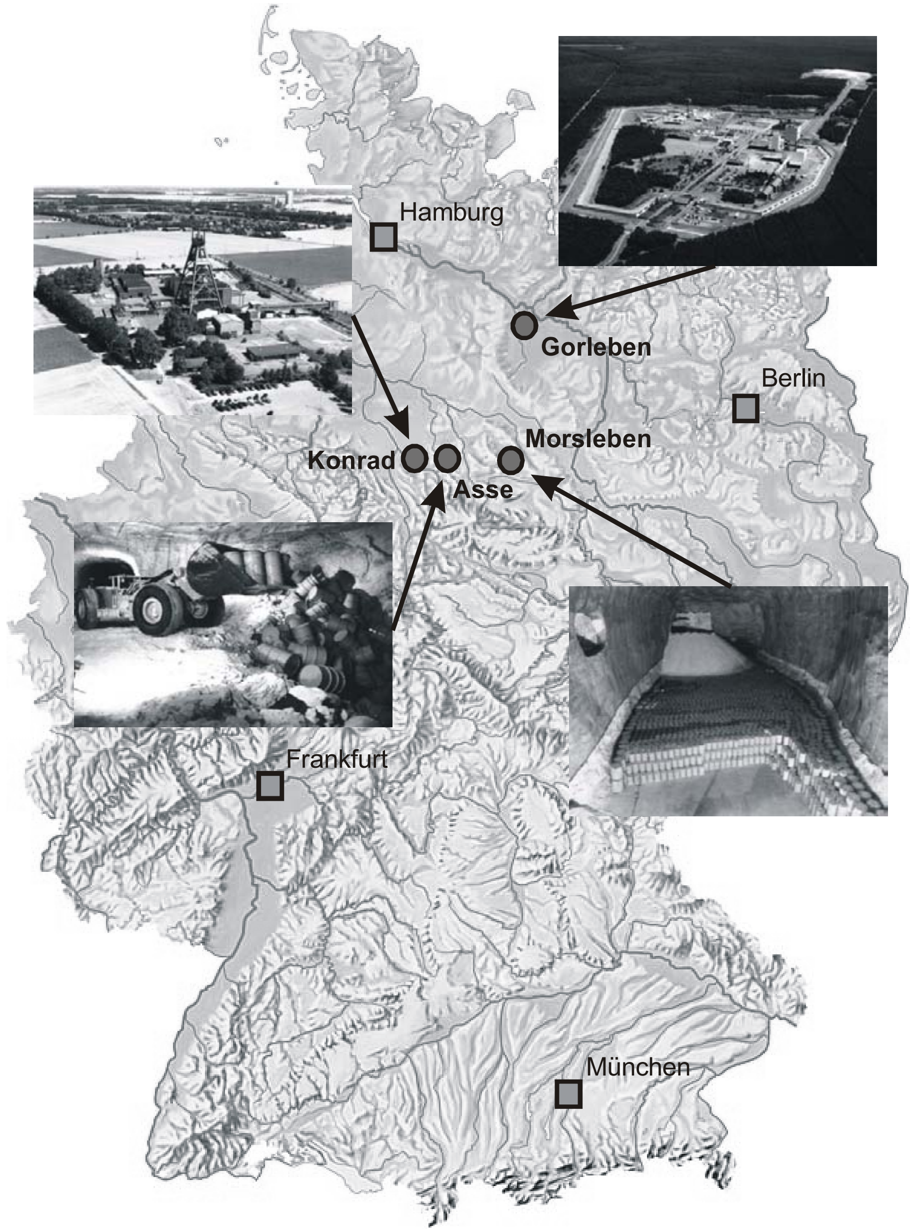


Abb. 2-3: Ehemalige und geplante Endlagerstandorte sowie Forschungsbergwerk Asse in Deutschland.

2.3.2 Ehemaliges Endlager Morsleben

Die Schachtanlage Bartensleben bei Morsleben diente bis 1969 der Kali- und Steinsalzgewinnung. Im Teufenbereich zwischen 386 m und 506 m wurden in 4 Hauptsohlen die Schichten der Staßfurt- bis Aller- Folge erschlossen. Die Schachtanlage wurde seit 1971 von der damaligen DDR als Endlager für schwach- bis mittelradioaktive Abfälle genutzt. Bis zur Aussetzung der Einlagerung 1998 wurden ca. 37000 m^3 radioaktive Abfälle, meist in Form von Fässern, eingelagert (BfS, 2001).

Die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe schätzt die gebirgsmechanische Situation zwar derzeit als stabil ein, beschränkt ihre Prognose aufgrund des starken Durchbauungsgrades sowie der verwendeten Modelle und Kriterien jedoch höchstens auf wenige weitere Jahrzehnte. Aufgrund dieser Erkenntnisse werden bereits seit 2000 die Resthohlräume von 2 Einlagerungskammern mit Salzgrus verfüllt, um diesen Teil des Endlagers stillzulegen. Am 30.11.2001 kam es im Zentralteil des Bergwerks zu Löserfall – ein ca. 4000 t schwerer Salzblock hatte sich von der Decke eines Abbaus in der 2. Sohle gelöst. Eine Beschädigung der dort eingelagerten Fässer mit mittelradioaktivem Abfall konnte nicht mehr ausgeschlossen werden (BMU, 2002). Dieser Vorfall wurde zum Anlass genommen, auch diesen Teil so bald wie möglich als vorgezogene Maßnahme zu verfüllen und stillzulegen (BfS, 2001). Darüber hinaus kam es in diesem Bergwerk wiederholt zu Lösungszutritten mit Zuflussraten von bis zu 10 m^3 pro Jahr. Fünf der Zutrittsstellen werden langjährig regelmäßig überwacht. Laut BMU (2002) stammen die Lösungen aus Reservoiren im Salzgebirge und haben keine Verbindung zum Deck- bzw. Nebengebirge.

2.3.3 Geplantes Endlager Schacht Konrad

Das ehemalige Eisenerzbergwerk Schacht Konrad liegt bei Salzgitter im Bundesland Niedersachsen und ist bislang das einzige geplante Endlager, für welches ein Planfeststellungsverfahren zur Genehmigung als nukleares Endlager in Deutschland läuft, nachdem Morsleben und Gorleben teilweise vorübergehend ausgesetzt wurden.

Nach der Einstellung des Erzbergbaus 1976 wurde im Auftrag des Bundes damit begonnen, Schacht Konrad auf seine Eignung als Endlager für radioaktive Abfälle zu prüfen. Die Erkundung wurde mit dem Ergebnis abgeschlossen, dass die Eisenerzlagerstätte im Korallenoolith des Oberen Jura (Eisenerzreiche Wechsellagen von Tonen- und Mergeln) (Jaritz, 1985; 1986) u. a. auf Grund der Tiefenlage von ca. 1000 m und der guten Abdichtung gegen oberflächennahe Grundwässer durch mächtige Ton- und Mergelsteine sehr gute Voraussetzungen für die Endlagerung radioaktiver Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung bietet. 1982 wurde ein Planfeststellungsverfahren zur Genehmigung als Endlager eingeleitet.

Schacht Konrad ist bisher das einzige geplante Endlager in Deutschland, welches nicht in Steinsalz als Endlagerformation eingerichtet werden soll.

2.3.4 Forschungsbergwerk Asse

Das Salzbergwerk Asse bei Remlingen im Kreis Wolfenbüttel diente von 1909 bis 1964 der Gewinnung von Steinsalz und Kalisalzen in der Staßfurt-Folge des Zechsteins (Abb. 2-4).

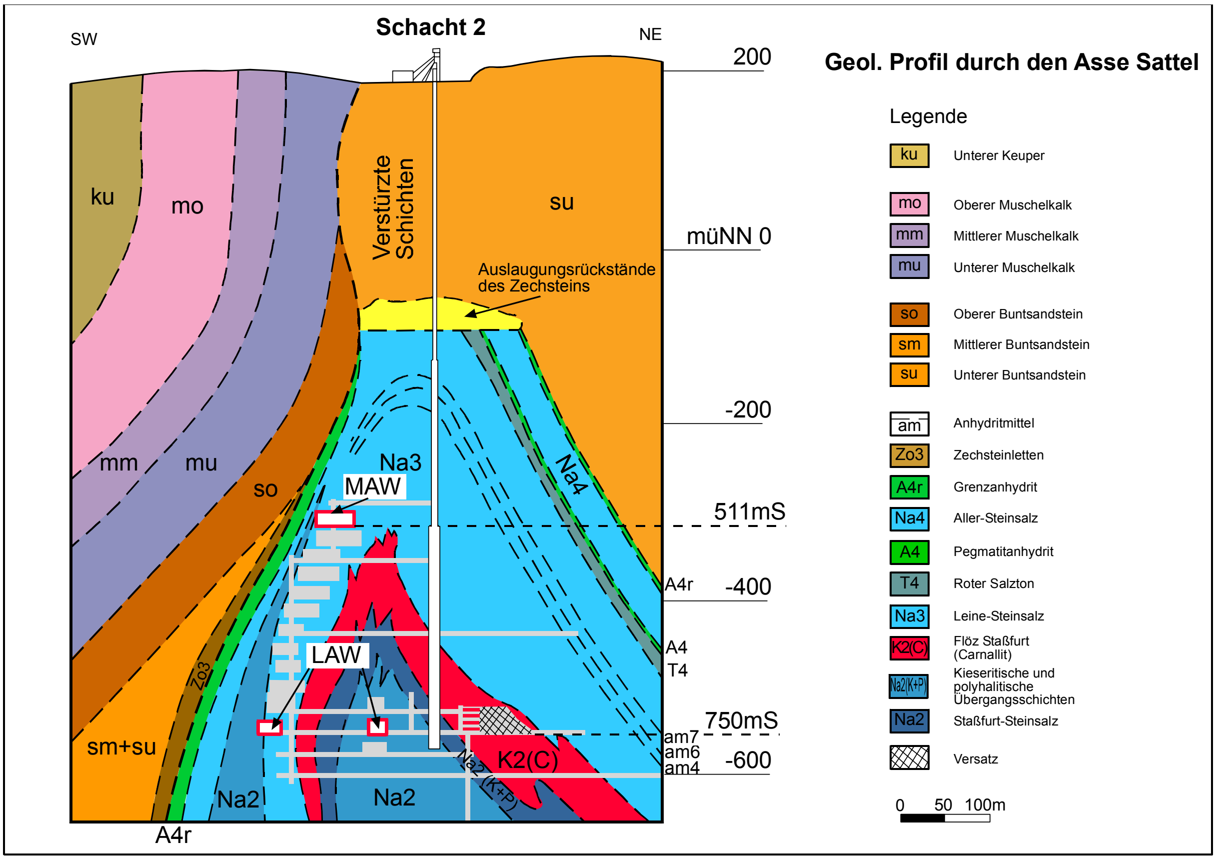


Abb. 2-4: Geologischer Schnitt durch die Schachtanlage Asse. LAW = Low Active Waste; MAW = Medium Active Waste.

Zwischen 1967 und 1978 wurden ca. 126000 Gebinde schwach- und mittelradioaktiven Abfalls im Salzbergwerk Asse eingelagert. Hierbei wurde ein großer Teil der Fässer über eine Böschung in die Einlagerungskammern abgekippt und anschließend mit Salzgrus überdeckt (Abb. 2-5). Seit 1979 wird das Bergwerk Asse für Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur sicheren Endlagerung radioaktiver Abfälle genutzt. 1995 wurden die Forschungsarbeiten eingestellt und mit der Verfüllung der Hohlräume mit Salzgrus aus der Halde Ronneberg begonnen. Seit einigen Jahren treten täglich ca. 11 m^3 einer gesättigten NaCl-Lösung in das Bergwerk ein. Durch Carnallit ($KMgCl_3$ 6 H_2O)- Umlösung wird sich die Lösung innerhalb der nächsten 50 Jahre mit $MgCl_2$ anreichern. Weitere 10 Jahre später werden bei konstanter Zuflussrate die Einlagerungskammern vollständig mit einer $MgCl_2$- reichen Salzlauge überflutet sein. In der Asse wird daher konkret mit einer Korrosion der Abfallmatrix und der anschließenden Freisetzung von Radionukliden gerechnet. Schließlich könnten die Schadstoffe durch Konvergenz aus den Kammern ausgepresst werden.



Abb. 2-5: Zu Versuchszwecken werden im Forschungsbergwerk Asse Fässer über eine Halde abgekippt. Foto: GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit.

In Anbetracht des Laugenzutritts wurden die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experimente speziell für die Eignung zweier Industrie- Bentonite als Versatzmaterial im Bergwerk Asse unter dort herrschenden Bedingungen konzipiert. In diesem Fall soll jedoch der Bentonit zur Verfüllung der Zugangsstrecken dienen und nicht direkt als Versatzmaterial die Abfallgebinde einbetten. Dennoch wird das Material mit der Salzlösung in Kontakt kommen und soll als Barriere wirken.

2.4 Störfallszenario Laugenzutritt

Allgemein beruht die qualitative Bewertung der Barrierewirkung sowie der Langzeitsicherheit von Endlagern auf der konservativen Annahme von Störfällen (Kim *et al.*, 2001). Ein solcher Störfall sieht beispielsweise tatsächlich den Zutritt von Grundwasser oder in einer Salzformation den Zutritt einer hochkonzentrierten Salzlösung vor, welche innerhalb kurzer Zeit das Abfallgebinde erreichen kann. Die zutretenden Fluide würden mit den verschiedenen Barrierekomponenten in Wechselwirkung treten, was komplexe Effekte nach sich ziehen würde. Besonders im Falle einer aggressiven Salzlösung könnte ein Endlagerbehälter durch Korrosion beschädigt werden und die darin eingeschlossenen Radionuklide durch Fluidmigration mobilisiert werden (Herbert, 1999). Während in der Betriebsphase eines Endlagers ein solches Szenario durch vorbeugende bzw. rechtzeitige technische Maßnahmen verhindert werden kann, so entzieht sich das System nach dem endgültigen Verschluss des Endlagers einer menschlichen Einwirkung. Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, bereits im Vorfeld das Verhalten und das Zusammenspiel der gewählten Barrierekomponenten im Störfall unter verschiedenen Bedingungen so genau wie möglich zu kennen und diese entsprechend einander anzupassen.

2.5 Bentonit als Versatzmaterial

Neben Salzgrus und Apatit stehen die quellfähigen Smektite, Hauptbestandteile des abbaubaren Tongesteins Bentonit, wegen ihrer besonderen Eigenschaften wie Quellfähigkeit und Sorptionsfähigkeit für Wasser, Kationen sowie organische Komplexe als potentielles



Abb. 2-6: Typischer Bentonit-Aufschluss in Wyoming. (Foto: Black Hills Bentonite, LLC.)

Versatzmaterial hoch im Kurs (Herbert & Moog, 1998, 1999; Studds *et al.*, 1998; Herbert, 1999; AkEnd, 2001; Bauer *et al.*, 2001; Huertas *et al.*, 2001). Diese Tonsteine sind leicht und kostengünstig abbaubar und stehen in ausreichender Menge zur Verfügung (Abb. 2-6).

Smektite bzw. Bentonite sind das Produkt der Alteration vulkanischer Asche und haben aufgrund ihrer sehr geringen Korngröße und hohen Quellfähigkeit eine sehr niedrige Permeabilität. Sollten sie je mit einer Lösung in Kontakt kommen, können sie durch Volumenzunahme (Quellung) die Zugangsstrecken zum Behälter völlig abdichten. Im Idealfall können so potentiell korrosive Fluide im Falle eines Laugenzutritts den Endlagerbehälter nicht erreichen. Sollte dennoch der Behälter ein Leck bekommen und Radionuklide austreten, so sollen diese in der Struktur der Minerale sorbiert und festgehalten werden, so dass ein weiterer Transport in die Biosphäre unterbleibt (Alther, 1987). Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass diese Eigenschaften nicht durch äußere Einflüsse wie Lösungszusammensetzung oder hohe Temperaturen im Nahfeld des Endlagerbehälters beeinträchtigt werden. Prinzipiell besitzen Smektite Eigenschaften, die grundsätzlich den hohen Anforderungen an ein Versatzmaterial gerecht werden können. Die detaillierte Untersuchung des Verhaltens sowie der Stabilität von Smektit in konzentrierten Salzlösungen, speziell wie sie im Forschungsbergwerk Asse zutreten, ist Gegenstand der vorgelegten Arbeit.

Zusammenfassung des Kapitels

Dieses Kapitel beinhaltet einen Überblick über die Problematik der Entsorgung radioaktiver Abfälle. Die Endlagerung solcher Abfälle in tiefen geologischen Formationen und die Verwendung spezieller Versatzmaterialien soll den Austritt von Radionukliden und ihr Gelangen in die Biosphäre verhindern. Als Endlagermedium bietet sich in Deutschland Steinsalz aufgrund seiner weiten Verbreitung und bergmännisch gut erschlossener Stollen und Kammern an. Zudem besitzt Steinsalz die Eigenschaft, innerhalb kurzer Zeit Klüfte und Risse, verursacht durch Spannungen in der Erdkruste, zu verschließen. Quellfähige Tonminerale (Smektite) gelten aufgrund ihrer Eigenschaften wie Kationenaustausch- und Sorptionsfähigkeit als Versatzmaterial als besonders gut geeignet. Als Endlager werden in Deutschland die Salzstöcke Gorleben und Morsleben, sowie Schacht Konrad (Ton-Mergel) diskutiert. Im Forschungsbergwerk Asse wurden über viele Jahre hinweg Forschungsarbeiten zur Endlagerung schwach- und mittelaktiver Abfälle durchgeführt. Als potentieller Störfall käme ein Laugenzutritt in Betracht, welcher die Barriere des Versatzmaterials überwindet, den Endlagerbehälter korrodiert und frei werdende Radionuklide als Lösungsfracht aus dem Endlager transportiert.

3 Aufbau und Eigenschaften der quellfähigen Tonminerale

Smektite sind quellfähige Tonminerale, die aufgrund negativer Ladungen auf ihren Tetraederbasisflächen in der Lage sind, Wasser, Kationen und organische Komplexe, aber auch Protonen zu binden oder auszutauschen. Aufgrund dieser Sorptionseigenschaften sind Smektite potentiell in der Lage, Radionuklide einzulagern und zu binden, bzw. Reaktionen herbeizuführen, welche die Einlagerung von Radionukliden begünstigen. Locker gebundene Zwischenschichtkationen können sich darüber hinaus mit einer Hydrathülle umgeben und dabei den Schichtabstand zwischen den Partikeln vergrößern (Jasmund & Lagaly, 1993; Brindley & Brown, 1980).

Allgemein beruhen diese Eigenschaften auf der mineralogischen und chemischen Struktur der Smektite. Den Grundbauplan aller Schichtsilikate bilden Tetraeder und Oktaeder, welche schichtweise über gemeinsame Sauerstoffe an deren Tetraeder- bzw. Oktaederspitzen vernetzt sind. Im Zentrum der Tetraeder befinden sich in der Regel Si^{4+} , aber auch dreiwertige Kationen wie Al^{3+} . Die zentralen Kationen der Oktaeder bilden hingegen bevorzugt dreiwertige und zweiwertige Kationen (Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, usw.). Die große Anzahl der verschiedenen Schichtsilikate und Tonminerale entsteht durch die große Variabilität der Besetzung der Tetraeder- und Oktaederzentralplätze durch Kationen (Abb. 3-1).

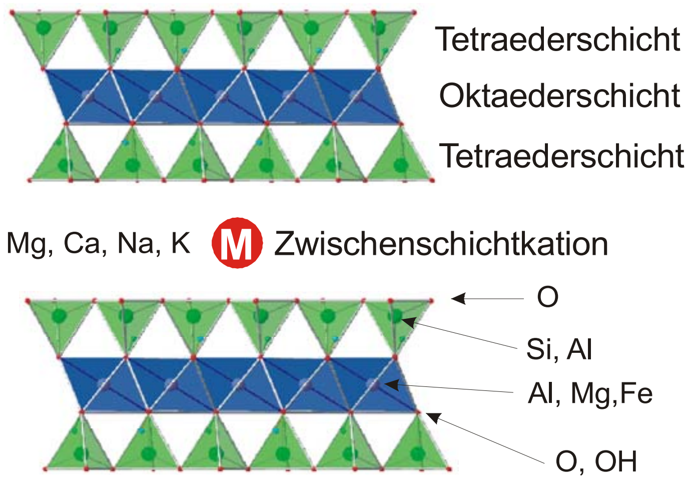


Abb. 3-1: Prinzipieller Aufbau quellfähiger Tonminerale.

3.1 Schichtladung, Kantenladung und Kationenaustauschvermögen

Sind beispielsweise wie bei dem 2:1 Schichtsilikat Talk alle Tetraederzentren mit Si^{4+} und alle Oktaederzentren (von drei möglichen) mit Mg^{2+} belegt (= "trioktaedrisch"), so herrscht, bezüglich der Formeleinheit $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, Ladungsausgleich zwischen allen beteiligten Kationen und Anionen und die sog. „Schichtladung", bzw. „Ladungsdichte" ξ ist 0 (Abb. 3-2 a).

Ist hingegen wie bei Muskovit einer von vier möglichen Tetraederzentralplätzen nicht durch Si^{4+}, sondern durch Al^{3+} besetzt, so entsteht ein Ladungsdefizit, welches sich in Form einer negativen Überschussladung pro Formeleinheit K (Al_2) $[(Al,Si)_4O_{10}]$ $(OH)_2$ an der Schicht-oberfläche äußert. Die sich ergebende Schichtladung beträgt genau 1 eq/$(Al,Si)_4O_{10}$ und wird bei diesem Mineral durch K^+ kompensiert. Im Fall von Muskovit sind daneben zwei von drei möglichen Oktaederzentren mit Al^{3+} belegt. Man spricht deshalb bei dieser Mineralgruppe von „dioktaedrischen" Schichtsilikaten (Abb. 3-2 b).

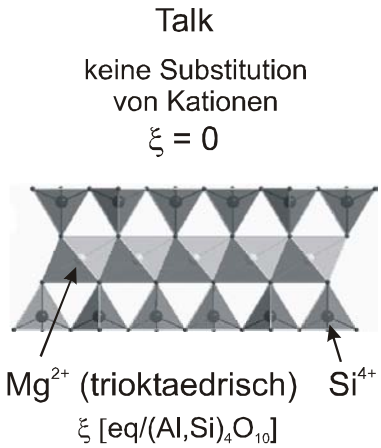


Abb. 3-2 a: Bei Talk gleichen sich alle negativen und positiven Ladungen aus. Die Schichtladung ξ ist 0.

Bei der Gruppe der Smektite findet die Substitution von Kationen besonders unregelmäßig statt und zwar sowohl in den Zentren der Oktaeder wie auch der Tetraeder. Die so entstehenden Überschussladungen bewegen sich wegen der großen Variabilität bei Smektiten zwischen 0,2 und 0,8 negativen Ladungen je Formeleinheit $(Si,Al)_4O_{10}$, welche nahezu beliebig durch Kationen im Zwischenschichtraum der Minerale ausgeglichen werden kann, je nach deren Verfügbarkeit (Abb. 3-2 c).

Die sog. Schichtladung ξ reflektiert demnach die Substitution von Tetraeder- bzw. Oktaederzentralplätzen durch Kationen mit geringerer Wertigkeit und somit auch Änderungen der kristallinen Struktur. Die Schichtladung bzw. die Ladungsdichte der Silikatflächen ist von der Menge der Substitutionskationen sowie deren Wertigkeit abhängig.

Als Kationenaustauschkapazität (KAK, engl.: CEC = Cation Exchange Capacity) bezeichnet man die einerseits die Fähigkeit aber auch die Menge der austauschbaren Kationen. Dies verleitet zu der Annahme, dass die KAK mit steigender Schichtladung zunimmt. Dies stimmt jedoch nur zum Teil: Ab einer Ladung von ca. 0,8 geht die KAK wieder deutlich zurück, da die Kationen im Zwischenschichtraum zu fest gebunden sind, um ausgetauscht zu werden (z.B. „Kaliumfixierung" bei Illit) (Lagaly, 1993a) (Abb. 3-3).

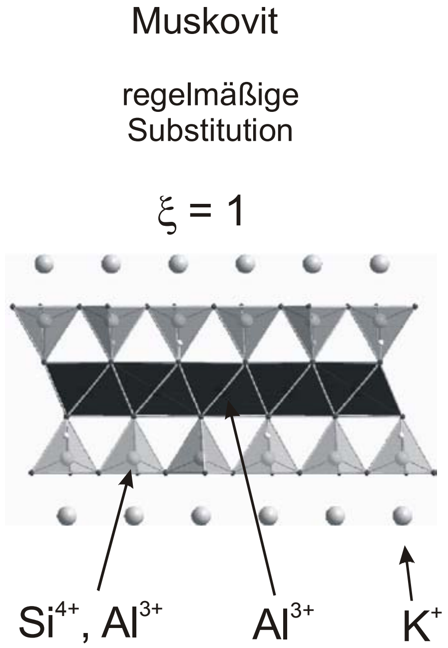


Abb. 3-2 b: Bei Muskovit ist regelmäßig pro Einheitszelle ein Si^{4+} gegen Al^{3+} ersetzt. Die so entstehende negative Überschussladung wird durch K^+ kompensiert.

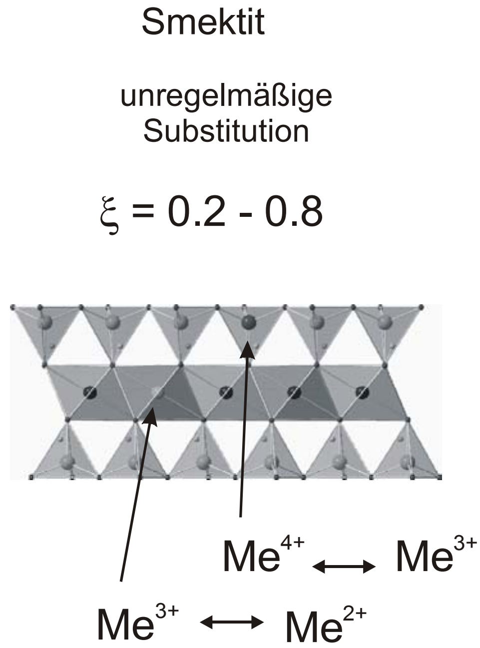


Abb. 3-2 c: Bei Smektiten findet die Substitution von Tetraeder- und Oktaederzentralionen unregelmäßig statt. Die entstehenden Ladungen auf den Schichtflächen variieren zwischen 0,2 und 0,8 Ladungen je Formeleinheit.

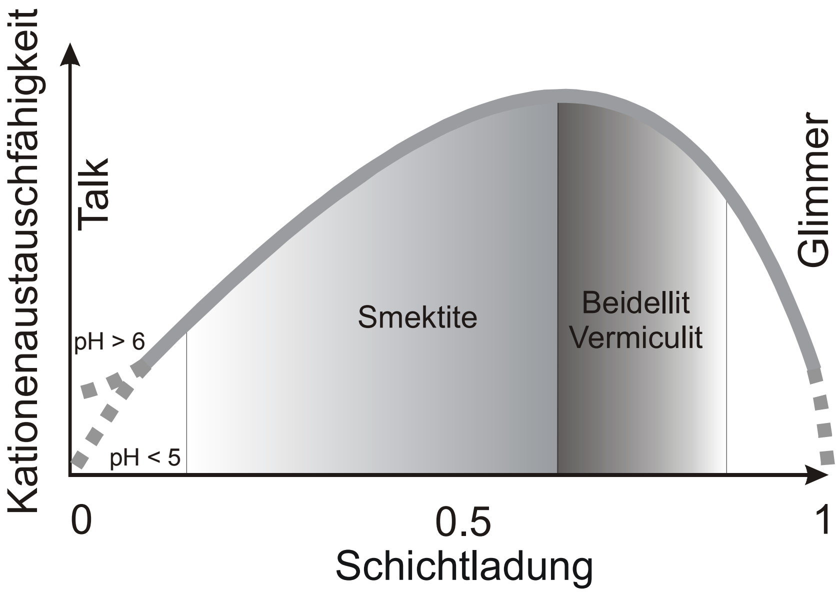


Abb. 3-3: Zusammenhang zwischen Schichtladung und KAK. Oberhalb von pH 6 sind die Kanten der Smektite negativ geladen und können, unabhängig von der Schichtladung, Kationen sorbieren.

3.1.1 Abhängigkeit der Kantenladung vom pH Wert

Die Schichtladung macht jedoch „nur“ rund 80% der maximal austauschbaren Kationen aus, da auch an den Mineralkanten, abhängig von deren Ladung, Kationen aber auch Anionen angelagert werden können. Da die Ladung der Kanten vom pH der Lösung abhängt, wird diese Ladung als „variabel“ bezeichnet (Abb. 3-4).

Im sauren Bereich entstehen durch Protonenüberschuss positive Randladungen, welche durch Anionen ausgeglichen werden. Im basischen Bereich entstehen durch Dissoziation von Silanol- und Aluminolgruppen negative Randladungen, welche durch Kationen kompensiert werden. Im leicht sauren bis neutralen Bereich (pH 5 - 6) sind die Kanten ungeladen, jedoch können hier OH-Gruppen durch Sulfat- oder Phosphat-Anionen getauscht werden („Ligandentausch“) (Lagaly, 1993a).

Die Bestimmung der Schichtladung und KAK von Smektiten gehört zu den wichtigsten Untersuchungsmethoden, um die physiko-chemischen Eigenschaften der Smektite zu charakterisieren.

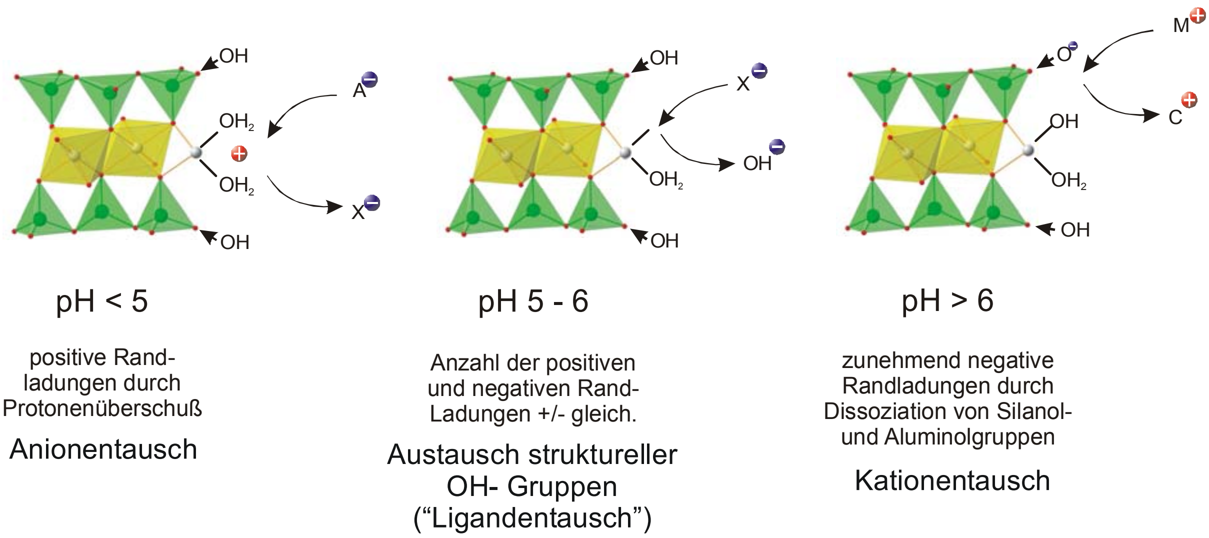


Abb. 3-4: Abhängigkeit der Kantenladung vom pH (modifiziert nach Lagaly, 1993).

3.1.2 Kationenselektivität

Beim Kationenaustausch in Lösungen werden bestimmte Kationen bevorzugt. In der Regel verdrängen höherwertige Kationen solche mit geringerer Wertigkeit aus dem Zwischenschichtraum der Kristalle. Jedoch besteht für einige Kationen unabhängig von ihrer Wertigkeit eine starke Selektivität. Aufgrund ihrer günstigen Ionenradien passen K^+ oder NH_4^+ sehr gut in die bitrigonalen Zwickel innerhalb der Tetraederschichten. Da Salzlösungen oft ausreichende Mengen an K enthalten, wird dieses Kation meist bevorzugt (Lagaly, 1993a).

3.2 Quellverhalten von Smektit

Wegen ihrer günstigen Schichtladung zwischen 0,2 und 0,6 (bzw. 0,6 – 0,8 bei Beidelliten und Vermiculiten) haben Smektite die Eigenschaft zu quellen, d.h. ihr Volumen durch Wasseraufnahme zu vergrößern. Das Quellverhalten der Smektite kann prinzipiell durch zwei unterschiedliche Prozesse erklärt werden. Die Quellung geschieht hierbei in zwei Abschnitten. Man unterscheidet im ersten Abschnitt die „intrakristalline Quellung“, welche stufenweise abläuft und hohe Quelldrücke erzeugt und im zweiten Abschnitt die „interkristalline-“ oder „osmotische Quellung“, welche auf unterschiedlichen Ionenkonzentrationen zwischen der Porenlösung und dem eingelagerten Wasser beruht.

3.2.1 Intrakristalline Quellung

Die sog. „Intrakristalline Quellung“ beruht auf der Eigenart der Zwischenschichtkationen, sich mit einer Hydrathülle zu umgeben, sobald Wasser bzw. ausreichende Luftfeuchte zur Verfügung steht. Der Aufbau dieser Hydrathülle hängt dabei in erster Linie von der Wertigkeit der Kationen ab. Im Bereich zwischen ca. 20% und 50% relativer Luftfeuchte umgeben sich einwertige Kationen mit einer sog. „Wasserschicht“ (1 H_2O), bestehend aus 6 Wassermolekülen und zweiwertige mit zwei Wasserschichten (2 H_2O), bestehend aus 12 Wassermolekülen. Hierbei stellt sich ein für jede Hydrationsstufe charakteristischer Schichtflächenabstand ein, der mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie gemessen werden kann (Abb. 3-5).

Sind alle Zwischenschichten mit einwertigen Kationen belegt, ergibt sich ein für eine Wasserschicht entsprechender Schichtabstand von 12,3 Å und für vollständige Belegung mit zweiwertigen Kationen entsprechend zweier Wasserschichten von 15,2 Å. Sind die Zwischenschichten hingegen nicht homoionisch belegt, sondern enthielten Kationen unterschiedlicher Wertigkeit, würden sich anteilig Hydrathüllen mit einer und zwei Wasserschichten bilden, wodurch die Schichtaufweitung d der Minerale $12{,}3\ \text{Å} < d < 15{,}2\ \text{Å}$ betragen würde. Demnach erlaubt der durch Röntgendiffraktometrie gemessene Schichtabstand eine Aussage über die Art der Belegung der Zwischenschichten.

Ausgehend von einem trockenen Montmorillonit kann bei der intrakristallinen Quellung durch Einlagerung von Wassermolekülen, welche sich um die Zwischenschichtkationen anordnen, ein Quelldruck von bis zu 400 N mm^{-2} bei Einstellung der ersten Hydrationsstufe erreicht werden (Müller-Vonmoos & Kohler, 1993). Der Basisabstand der Schichten weitet sich hierbei bis auf 100% des ursprünglichen Abstandes auf. Die Wasseraufnahme beträgt bei der intrakristallinen Quellung ca. 25% (Lagaly, 1993b).

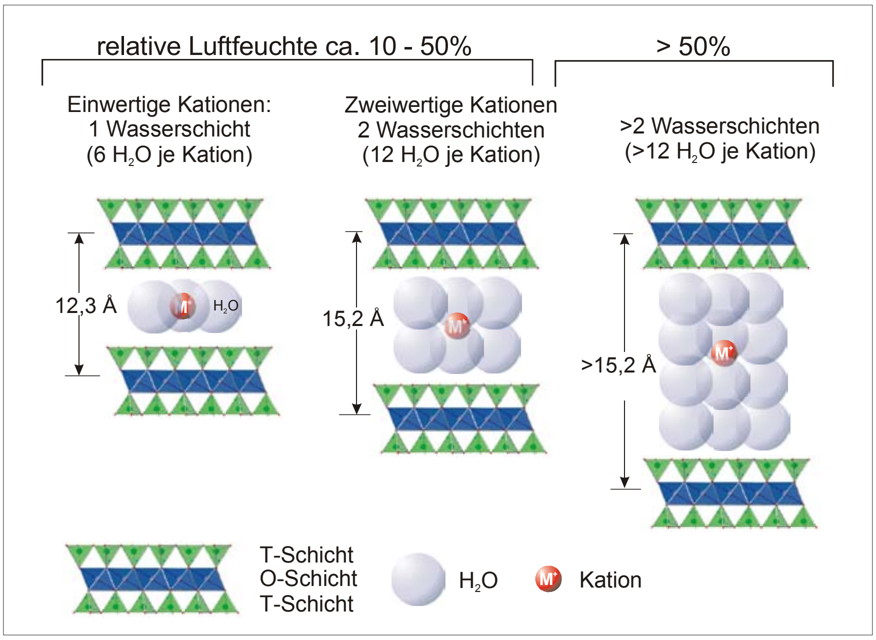


Abb. 3-5: Intrakristalline Quellung bei Smektit und Abhängigkeit der Hydrationsstufen von der Wertigkeit des Zwischenschichtkations. (Nach Lagaly, 1993b)

3.2.2 Osmotische Quellung

Enthalten Smektite als Zwischenschichtkationen Na oder Li und beträgt die Schichtladung weniger als 0,5 Ladungen je Formeleinheit $(Si, Al)_4O_{10}$, können diese Minerale durch osmotische Quellung die Schichtabstände in Wasser oder Lösungen mit geringen Ionenkonzentrationen so stark vergrößern, dass sich die einzelnen Silikatschichten voneinander trennen. Die ehemaligen Zwischenschichtkationen bilden eine diffuse Ionenwolke (Doppelschicht) um die diskreten Partikel, deren Dichte mit zunehmendem Abstand von der Partikeloberfläche abnimmt (Abb. 3-6). Aufgrund der gleichnamigen Ladung dieser Ionenwolken stoßen sich die Partikel gegenseitig ab und es bildet sich eine kolloidale Dispersion (Gel).

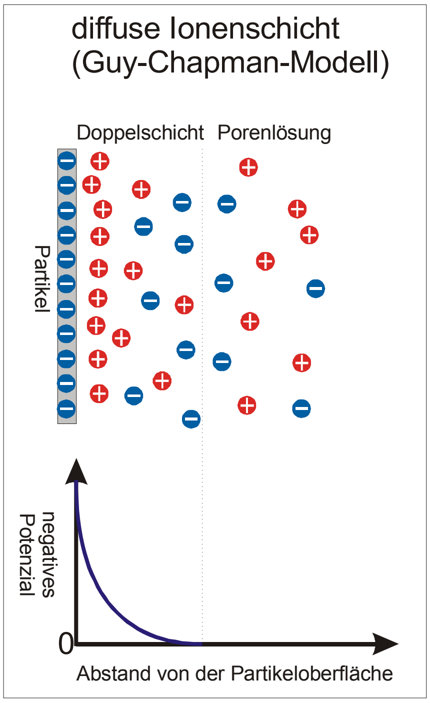


Abb. 3-6: Diffuse Ionenschicht eines Schichtsilikat- Partikels in Suspension. (Nach Lagaly *et al.*, 1997)

Letztere erzeugt weit geringere Quelldrücke. Einschließlich der osmotischen Quellung konnte im Rahmen dieser Arbeit eine Volumenzunahme bis auf das 8-fache des ursprünglichen Volumens eines lufttrockenen Tonpulvers beobachtet werden.

3.3 Koagulationsverhalten von Smektit

Bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration wird die Doppelschicht zusammengedrückt und ermöglicht die Annäherung der Partikel (McNeil, 1970; Lagaly, 1993a; Müller-Vonmoos & Kohler, 1993; Lagaly, 1997) (Abb. 3-7). Zwischen Konzentration und Dicke der Ionenschicht besteht ein exponentieller Zusammenhang. Ist die Lösungskonzentration entsprechend hoch, so dass sich die Teilchen soweit annähern, bis die schwachen Van-der-Waals Kräfte die elektrostatische Abstoßung übertreffen, bilden sich Aggregate (Abb. 3-7). Man bezeichnet diese Anlagerung von Partikeln als Koagulation, die dazu nötige Salzkonzentration als „kritische Koagulationskonzentration“ (Lagaly, 1993a; Müller-Vonmoos & Kohler, 1993).

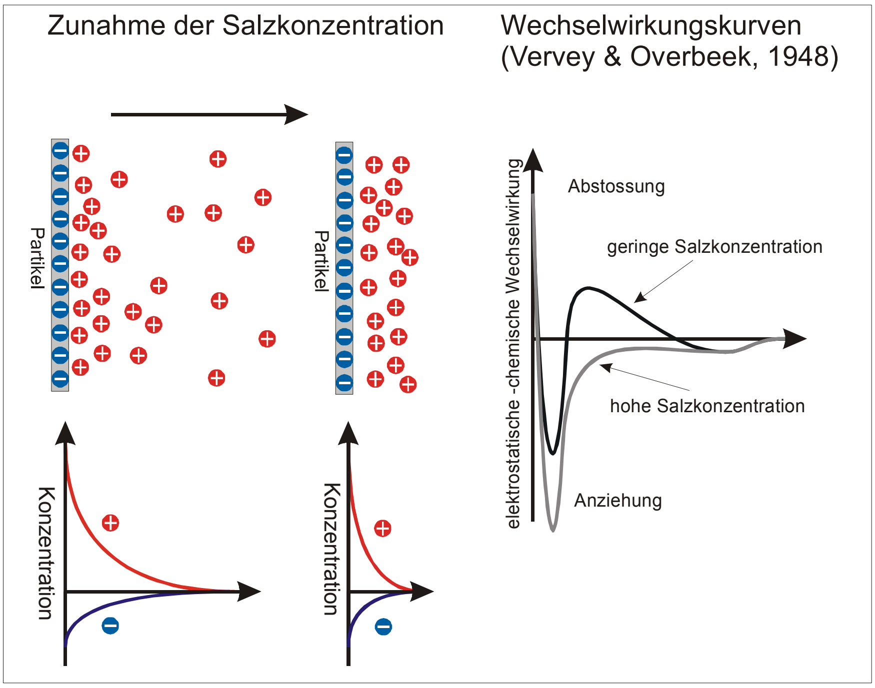


Abb. 3-7: Bei Erhöhung der Salzkonzentration wird die Ausdehnung der diffusen Ionenwolke um das Silikatpartikel verringert. Die Wechselwirkungskurve (rechts) zeigt die Verringerung der elektrostatischen Abstoßung, so dass Van-der-Waals Anziehungskräfte wirksam werden. (Nach Lagaly *et al.,* 1997).

Zusätzlich kann auch die Art des Elektrolyts (Wertigkeit der Kationen in Lösung) sowie die Kantenladung der Smektite die Aggregatbildung beeinflussen. Enthält beispielsweise die Lösung zweiwertige Kationen (z. B. Ca) und sind die Kanten negativ geladen (im basischen Bereich), so kann dieses Kation Flächen-Kanten-Kontakt zwischen zwei Partikeln herstellen, indem es je eine negative Ladung sättigt. Die entstehende Struktur wird auch als „stair-step-

cardhouse"-Struktur bezeichnet (O´Brien, 1971) (Abb. 3-9). Weitere Formen der Aggregatbildung wie Flächen-Flächen- sowie Kanten-Kanten-Kontakte sind in Lagaly (1993b) sowie Lagaly *et al.* (1997) erläutert.

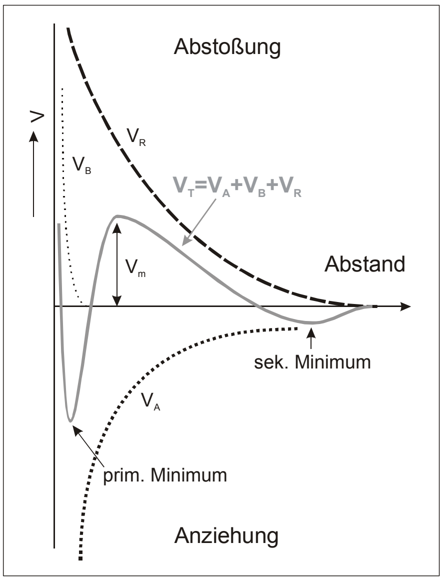


Abb. 3-8: Gesamtwechselwirkungskurven nach der DLVO-Theorie. Bornsche Abstoßung (V_B), Van-der-Waals Anziehung (V_A) sowie elektrostatische Abstoßung (V_R) überlagern sich nach der DLVO-Theorie zu einer Gesamtwechselwirkungskurve $V_T=V_A+V_B+V_R$ der Kräfte zwischen feinverteilten Teilchen in Dispersion. Schematisch aus Lagaly (1993) nach Vervey & Overbeek (1948).

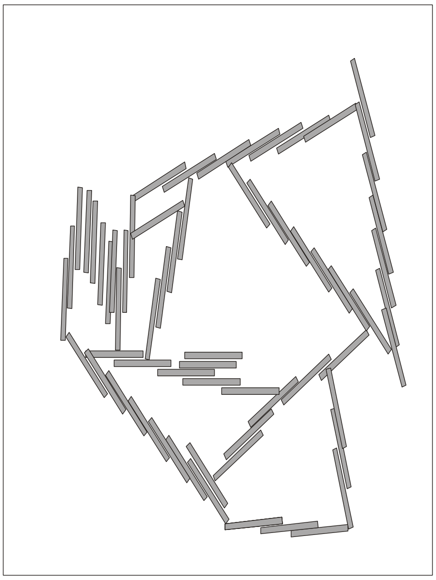


Abb. 3-9: Koagulation von Schichtsilikat- Partikeln: stair-step-cardhouse Struktur (Schematisch nach O'Brien, 1971)

3.4 Thermodynamik und Stabilität von Smektit

Bis heute ist nicht ausreichend geklärt, ob und inwieweit sich bei der Bildung von Tonmineralen, insbesondere der Smektite, ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat (Jasmund, 1993). Da bis auf wenige Ausnahmen (z. B. Kaolinit) die Tonminerale nicht stöchiometrisch zusammengesetzt sind, und wegen ihrer Reaktionsträgheit, bereitet es große Probleme, die minimale freie Enthalpie bei gegebener chemischer Zusammensetzung, sowie Druck und Temperatur bei der Bildung nachzuweisen. Da Smektite eine breit streuende chemische Zusammensetzung und in der Natur stets Beimengungen anderer Mineralphasen enthalten, welche kaum abzutrennen sind, können nach der Ansicht von Jasmund (1993) Löslichkeitsbestimmungen nicht zu brauchbaren Ergebnissen führen. Laut Lippmann (1977, 1979) handelt es sich bei Smektiten bezogen auf ihre chemische Zusammensetzung um

metastabile Mischkristalle der Endglieder Muskovit, Pyrophyllit und Seladonit. Nur für diese stabilen Endglieder könne es im Aktivitätsdiagramm Stabilitätsfelder geben. Demnach sind Smektite heterogen zusammengesetzte Phasen, welche thermodynamische nicht im Gleichgewicht sind und deren Existenz nur kinetisch erfasst werden kann. Thermodynamische Abgrenzungen für diese Mineralphasen sind nicht möglich (Jasmund, 1993).

3.5 Herkunft von Bentonit

Ein wichtiges Kriterium für die Überlegung, Bentonit als Versatzmaterial bei der Entsorgung radioaktiver Abfälle einzusetzen, beruht darauf, dass es sich bei Bentonit um natürliches Material mit hohem geologischen Alter handelt, was für den Aspekt der Langzeitstabilität von besonderem Interesse ist. Bentonite sind weltweit verbreitet und bereits aus dem Ordovizium (510 – 440 Ma) bekannt (Allen, 1931; Bystroem, 1954; 1956a; 1956b; 1957; Bergstrom *et al.,* 1997a,b; Huff *et al.*, 1998).

Die weltweite Verbreitung hängt mit ihrem vulkanischen Ursprung zusammen. Vor allem an konvergenten Plattengrenzen (Subduktionszonen) kam es im Laufe der Erdgeschichte häufig zu großen vulkanischen Eruptionen, deren pyroklastisches Material durch die Atmosphäre weit verbreitet wurde, bevor es sedimentiert wurde. Vor allem bei explosiven, plinianischen Eruptionen kann heute noch beobachtet werden, wie Magmafetzen durch schnelle Entgasung aufgeschäumt und durch ebenso schnelle Abkühlung als aufgeschäumtes Glas erstarren, welches neben Kristall- und Gesteinsbruchstücken den Hauptbestandteil dieser Pyroklastika ausmachen (Bahlburg & Breitkreuz, 1998).

In der Literatur besteht große Einigkeit darüber, dass Bentonit durch die subaquatische bzw. hydrothermale Alteration solcher sehr reaktiver vulkanischer Gläser gebildet wird (Störr, 1993; Moll, 2001a,b). Dabei beginnt die Alteration unmittelbar nach der Sedimentation. Die Autoren sind der Auffassung, dass vor allem die chemische Zusammensetzung der Smektitphasen auf das Bildungsmilieu schließen lässt. Marine Bentonite sind meist mit Na^+ belegt (z.B. Kreide-Bentonite aus Wyoming), während fluviatile und limnische Bentonite häufig Ca^{2+} als Zwischenschichtkation belegt sind (z.B. Milos-Bentonite bzw. bayerische Bentonite aus Landshut u. Moosburg). Es ist anzumerken, dass sich vor allem die paläozoischen Bentonite durch ihre mineralogische Zusammensetzung von den Mesozoischen unterscheiden, da diese sog. K-Bentonite (wegen dem hohen Kaliumgehalt in Illit und Biotit) meist kaum noch diskreten Smektit bzw. Montmorillonit enthalten, sondern hauptsächlich aus Illit sowie Illit/Smektit Wechsellagerungen zusammengesetzt sind. Die Umwandlung von Smektit zu Illit ist hierbei jedoch weniger auf die vergangene Zeit, als auf diagenetische Einflüsse während der Versenkung durch Zunahme von Druck und Temperatur zurückzuführen (Huff *et al.*, 1998). So zeigt der Osmundsberg-Bentonit (Schweden, U-Silur, 440 – 430 Ma) einen Smektitgehalt von 82% in Illit/Smektit, was auf geringe Versenkung bzw. Temperaturzunahme zurückgeführt wird, wogegen Bentonitproben aus der thermalen Aureole des Cerro-Negro Vulkangebietes (Kreide, 48 – 36 Ma), New Mexico, trotz des „geringeren“ geologischen Alters bereits einen Illitgehalt von rund 40% im Illit/Smektit sowie kaum diskreten Smektit aufweisen (Elliott *et al.*, 1999).

Die paläozoischen K-Bentonite weisen meist nur geringe Mächtigkeiten von wenigen cm auf und werden hauptsächlich wegen ihrer stratigrafischen Bedeutung als Leithorizonte untersucht. Die abbauwürdigen, mesozoischen Bentonite (Kreide und Tertiär) haben dagegen große Mächtigkeiten und vor allem einen hohen „Reinheitsgrad“ mit Montmorillonit-Gehalten von bis zu 95%. Als Rohstoff haben hierbei besonders die kretazischen Wyoming-Bentonite („Mowry-Shale“, Na-Bentonite marinen Ursprungs) (Knechtel *et al.*, 1962; Davis, 1965) und U-Pleistozänen Lagerstätten in Milos, Griechenland (hydrothermal überprägte Bentonite marinen Ursprungs) (Christidis *et al.*, 1995) Bedeutung erlangt.

3.5.1 Die Lago-Pellegrini Bentonit-Lagerstätte als natürliches Fallbeispiel

Obwohl es sich bei Smektiten um metastabile Mineralphasen handelt, sind Bentonite bzw. Smektite über viele Millionen Jahre seit ihrer Entstehung stabil geblieben und wurden sogar teils in salinarer Umgebung gebildet. Diese Kombination ist für die Beantwortung der Frage einer Langzeitstabilität von Smektit als Versatzmaterial in einem nuklearen Endlager in Salz von besonderer Bedeutung. Aus diesem Grund wurde für die Untersuchungen im Rahmen der vorgelegten Arbeit zusätzlich zu den Laborexperimenten ein Bentonit aus Argentinien als natürliches Fallbeispiel untersucht, da dieser einerseits einen sehr hohen Reinheitsgrad von rund 95% Montmorillonit-Gehalt aufweist und es zudem Hinweise gibt, dass dieses Material nicht nur in salinarer Umgebung vor rund 65 Ma gebildet wurde, sondern seit seiner Bildung im direkten Kontakt mit Evaporiten (Gips) unverändert blieb.

Bei dem Bentonit der Lago-Pellegrini Lagerstätte in Nord-Patagonien handelt es sich um alterierte pyroklastische Asche mit einem Alter von rund 65 Millionen Jahren (Oberkreide) (Vallés, *et al.,* 1989; Vallés & Gusiano, 2001). Die Abfolge beginnt im Liegenden mit einem ca. 0,5 m mächtigen Bentonithorizont, gefolgt von einer 6-8 m mächtigen Abfolge von Bentonit- reichen Schiefern (Abb. 3-10). Diese Schiefer enthalten teils grobkristalline Gipsausscheidungen, teils subparallel zur Schichtung. Innerhalb dieser Schiefer sind zahlreiche Bentonithorizonte mit Mächtigkeiten von einigen Zentimetern zu finden. Der Bentonithorizont im Liegenden sowie die Schieferabfolge sind teils stark subparallel bis senkrecht zur Schichtung zerklüftet. Der Bentonit besteht zu rund 95% aus Na-Montmorillonit. Nur im direkten Kontakt mit den Gipsausscheidungen ist im Bereich weniger Millimeter das Na^+ gegen Ca^{2+} im Zwischenschichtraum ersetzt.

Über diesen Schiefern folgt ein mindestens 6 m mächtiger Gipshorizont. Ausgehend vom liegenden Bentonithorizont verläuft senkrecht zur Schichtung ein Bentonit- gefüllter Gang durch die Schieferabfolge nach oben und endet am Gipshorizont im Hangenden. Innerhalb der bentonitischen Matrix des Ganges sind teils noch unalterierte vulkanische Aschepartikel bzw. Minerale wie Plagioklas und Biotit zu finden. Die Entstehung des Bentonitganges ist auf die Intrusion des noch unverfestigten, Fluid- reichen pyroklastischen, bzw. bereits teils umgewandelten Materials in die bereits festeren Schiefer durch eine sehr hohe Sedimentationsrate und resultierendem Fluid-Überdruck zu erklären. Der Gipshorizont am Top gehört zu einer Evaporitabfolge, welche durch die Einreduzierung salinarer Lösungen entstanden ist.

Gipsausscheidungen innerhalb der Schiefer deuten darauf hin, dass diese Lösungen durch das Tonreiche Material migriert sind.

Innerhalb dieser Gesteinstypen ist eine progressive Alterationssequenz von vulkanischer Asche hin zu Montmorillonit in unterschiedlichen Stadien des Alterationsprozesses konserviert geblieben (Gangfüllung → Schiefer → Bentonit), welche wichtige Informationen zur Bildung von Bentonit in salinarer Umgebung enthält.

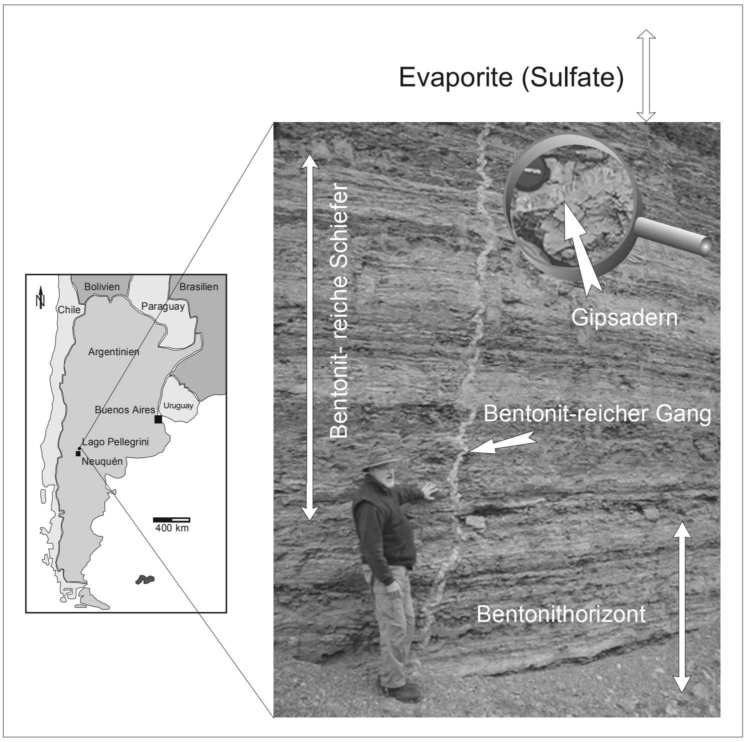


Abb. 3-10: Geografische Lage und Aufschluss der Lago-Pellegrini Bentonitlagerstätte, Argentinien. (Photo: L.N. Warr)

Die Entstehung dieser Abfolge wird aufgrund der geologischen Verhältnisse und der chemischen Zusammensetzung des Bentonits derart gedeutet, dass vulkanische Asche in einem flachmarinen, lagunären Milieu in Folge eines vulkanischen Events abgelagert wurde (Vallés *et al.,* 1989; Valles & Giusiano, 2001). Anschließend folgten weitere vulkanische Sedimente, durchmischt mit terrigenen Sedimenten. Das unverfestigte, Fluid-übersättigte Material drang durch den zunehmenden litho- und hydrostatischen Druck entlang einer Schwachstelle in das darüber liegende Sediment ein. Durch Rückgang des Meeresspiegels wurde die Zufuhr von frischem Meerwasser behindert und Evaporite wurden gebildet.

ZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS

Dieses Kapitel beinhaltet einen Überblick über den Aufbau und die Eigenschaften quellfähiger Tonminerale, welche sie für die Verwendung als Versatzmaterial in einem nuklearen Endlager qualifizieren. Smektite erhalten ihre Eigenschaften wie Quellfähigkeit, Kationenaustausch- sowie Sorptionsfähigkeit aus ihrem kristallografischen Gitterbau. Locker gebundene Kationen in den Schichtzwischenräumen können durch andere, verfügbare Kationen ersetzt werden, wodurch negative Überschussladungen auf den Schichtflächen der Minerale gesättigt werden. Aufgrund ihrer relativ niedrigen Ladungsdichte von 0,2 – 0,6 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ (Ladungen je Formeleinheit), sind diese Zwischenschichtkationen in der Lage, sich mit einer Hydrathülle zu umgeben. Hierdurch wird der basale Schichtabstand der Minerale und somit auch ihr Volumen vergrößert, sobald sie mit Wasser oder ausreichender Feuchtigkeit in Kontakt kommen.

Obwohl Smektite thermodynamisch als metastabil zu betrachten sind, kommen sie in Bentonitlagerstätten mit hohem Smektit-Gehalt bereits seit dem Mesozoikum vor und sind seither über viele Millionen von Jahren stabil. Man ist sich ebenfalls darüber einig, das speziell Montmorillonit, ein Smektit- Mineral, welches den Hauptbestandteil von Bentonit bildet, durch Alteration vulkanischer Asche in teilweise salinarem Milieu entsteht.

4 Stabilität von Smektit in Salzlösungen – Stand der Forschung

Bisher ist noch nicht zureichend geklärt, ob sich Smektit bzw. Bentonit als Versatzmaterial in einem nuklearen Endlager in Salzformationen eignet, obgleich die Stabilität von Smektit in Salzlösungen sowie deren Einfluss auf die physiko-chemischen Eigenschaften dieser Minerale seit einigen Jahren im Interesse der Forschung zu dieser Problematik stehen.

In diesem Zusammenhang wurde in einigen Arbeiten eine teils massive Reduzierung der Quellfähigkeit von Smektit in Salzlösungen, wie sie in Endlagern in Salzformationen zu erwarten sind, beobachtet (Studds et al, 1997, Herbert & Moog, 1998, 1999). Bauer *et al.* (2001) bezogen diesen Verlust der Quellfähigkeit auf den Kollaps quellfähiger Schichten durch Bildung nicht quellfähiger Schichtsilikate unter erhöhten Temperaturen. In ähnlicher Weise beschrieben Kasbohm *et al.* (2000) eine Reduzierung der Quellfähigkeit von Montmorillonit, die in einer konzentrierten NaCl Lösung von einer Freisetzung von Mg in die Lösung begleitet wurde. Diese Beobachtungen wurden als erster Schritt eines Auflösungsprozesses des Montmorillonits interpretiert. Wäre die Quellfähigkeit des Bentonit- Versatzes im Endlager durch den Kontakt mit einer Salzlösung beeinträchtigt, würde sich dies wiederum negativ auf die selbstabdichtenden Eigenschaften auswirken. Da zwischen Quellung der Minerale und Sorptionsfähigkeit ein enger Zusammenhang besteht, könnte sich dies ebenfalls nachteilig auf die Sorption von freiwerdenden Radionukliden auswirken.

Zahlreiche Arbeiten befassen sich mit Auflösungserscheinungen und Alteration von Smektit in starken Salzlösungen. Komarneni & Roy (1983) berichten über Auflösung von Smektit in gesättigten $MgCl_2$ und NaCl Lösungen bei 200° und 300°C, begleitet von einer Freisetzung von Al und Si in die Lösung. Zysset & Schindler (1994) beobachteten die Freisetzung der gleichen Elemente in Abhängigkeit ansteigender pH Werte in KCl Lösung bei 25°C, wobei jedoch die Lösungsrate mit steigender Salzkonzentration zurückging und die Auflösungsrate im neutralen pH Bereich am niedrigsten war. Mineraltransformationen konnten in letzteren Experimenten nicht nachgewiesen werden. Auflösung von Smektit wurde auch in Experimenten von Furrer *et al.* (1993), Metz & Ganor (1999), Huertas *et al.* (2000) sowie Metz (2001) in niedrig mineralisierten Lösungen bei niedrigen pH Werten und Temperaturen zwischen 25° und 50°C beobachtet. Cama *et al.* (1994, 2000) berichteten über Smektit Auflösung bei 80°C und pH 8.8 und Bauer & Berger (1998) bei 35° und 80°C in hochmolarer KOH Lösung. In den Experimenten von Metz & Ganor (1999) und Cama *et al.* (2000) wurden darüber hinaus Al/Si- Verhältnisse in Lösung gemessen, welche als stöchiometrische Smektit- Auflösung interpretiert wurden. Eine sukzessive Auflösung des Versatzmaterials würde alle für die Radionuklidrückhaltung erforderlichen Eigenschaften langfristig zu Nichte machen. Besonders im Hinblick auf die Langzeitsicherheit von 10^4 bis 10^6 Jahren wäre nicht absehbar, in welchem Umfang eine potentielle Auflösung stattfinden würde.

In Experimenten von Jennings & Thompson (1986) und Eberl *et al.* (1993) wurden neben dem Kollaps quellfähiger Schichten auch Mineraltransformationen beobachtet. Unter hydro-

thermalen Bedingungen bildete sich hier Illit/Smektit und Inoue (1983) berichtete über die Bildung von Illit und Zeolit durch Alteration von Ca-Montmorillonit in KOH-Lösung bei 300°C. Auch Komarneni & Roy (1983) fanden unregelmäßige Wechsellagerungen von Illit/Smektit durch Alteration von Al- armem Montmorillonit in $MgCl_2$ Lösung. Zusätzlich zu Zeoliten bildeten sich Feldspäte aus Na- und K-Montmorillonit unter hydrothermalen Bedingungen bei 260° und 400°C in Experimenten von Eberl & Hower (1977) und Komareni & White (1983) berichteten von Alteration verschiedener Tonminerale zu Zeoliten und Feldspat in $Sr(OH)_2$-Lösung bei 200° und 300°C. Überlegungen über Mineraltransformationen spielen vor allem in Endlagern für hochaktive, wärmeentwickelnde Abfälle eine große Rolle, da einerseits nicht geklärt ist, welche Minerale sich unter welchen Bedingungen bilden und welche Eigenschaften bezüglich Abdichtung und Sorption diese haben. Darüber hinaus würden auch diese Minerale andererseits mit anderen Barrierekomponenten in Wechselwirkung treten, deren Folgen das gesamte System zusätzlich komplexer machen würde.

Bauer *et al.* (2001) untersuchten in ihren Experimenten neben dem Einfluss von Salzlösungen auf quellfähige Tonminerale bei niedrigem pH auch die Sorptionsfähigkeit der Minerale für Radionuklide. Hier wurde ein Rückgang der KAK in Abhängigkeit der Versuchsdauer festgestellt. Die Analyse der Röntgenreflexe erlaubte darüber hinaus Rückschlüsse auf den Kollaps quellfähiger Schichten und die Bildung einer Wechsellagerung höher und niedriger geladener Schichten. Jedoch wurde weder eine Neubildung von Mineralphasen oder Alteration des Ausgangsmaterials, noch die Sorption von Radionukliden in die Kristallstruktur bzw. die Zwischenschichten beobachtet. Ähnliche Beobachtungen zur Sorption wurden auch von Coppin *et al.* (2002) sowie Sylwester *et al.* (2000) beschrieben.

Im wesentlichen fanden im Rahmen der beschriebenen Experimente Mineralphasentransformationen meist unter deutlich erhöhten Temperaturbedingungen statt, welche teils höher sind, als in einem nuklearen Endlager im Nahfeld der Endlagerbehälters für wärmeentwickelnde Abfälle erwartet werden (Herbert, 1999; AkEnd, 2001). In einem Endlager für schwach- und mittelaktive Abfälle ist hingegen mit Temperaturen zu rechnen, welche in erster Linie vom geothermischen Gradienten, also der Tiefe des Endlagers unter der Oberfläche, abhängen. In einer Teufe von rund 600 m wäre demnach mit einer Temperatur von ca. 25°C zu rechnen. Auflösung ohne Neubildung von Mineralphasen wurde meist unter niedrigtemperierten Bedingungen in niedrigmineralisierten Lösungen beobachtet. Allerdings fand diese vornehmlich bei pH-Werten, welche deutlich vom pH-neutralen Bereich abweichen, statt. Nach der Ansicht von Huertas *et al.* (2001) und Zysset & Schindler (1996) ist die Auflösungsrate von Smektit linear von der Aktivität von Protonen bzw. Hydroxylionen in Lösung abhängig.

Tabelle 4-1: Tabellarische Übersicht über bisherige Arbeiten zu Tonmineralalterationen in Abhängigkeit der Lösungskonzentration, pH und Zeit.

	Temperaturbereich	
	< 100°C	**> 100°C**
Lösungskonzentration **< 0,1 M**	• **Cama *et al.* (2000)** (Auflösung, pH 8,8; 2 Jahre) • **Huertas *et al.* (2001)** (Auflösung, pH 7 – 9; 140 Tage) • **Zysset & Schindler (1996)** (Auflösung, 0,03 – 1 M KCl, pH 1 – 8; 300 Stunden) • **Metz (2001)** (Auflösung) • **Metz & Ganor (1999)** (Auflösung, pH 2- -3; 900 Stunden)	
0,1 M – 1 M	• **Bauer *et al.* (2000)** (Kollaps; 1M NaCl, KCl; pH 3, 750 Tage) • **Zysset & Schindler (1996)**	• **Inoue (1983)** (Ca-Zeolite, Illit und Smektit aus Ca-Montm. in 0,2 M KOH bei 300°C)
> 1 M	• **Bauer & Berger (1998)** (Auflösung, 35°, 80°C, ges. KOH, hoher pH, 100 Tage) • **Kasbohm *et al.* (2000)** (Illitisierung, Auflösung; ges. NaCl, 25° - 150°C, 52 Tage) • **Eberl *et al.* (1993)** (Illit/Smektit aus Smektit bei hohen pH) •	• **Kasbohm *et al.* (2000)** • **Komareni & White (1983)** (Bildung von Sr-Feldspat, Sr-Zeolit aus versch. Tonen bei 200° und 300°C.) • **Komarneni & Roy (1983)** (keine Transformation in NaCl und $MgCl_2$ bei 200°C; Al-armer Montm. alteriert zu Illit/Smektit bei 300°C in $MgCl_2$. Zeolite alterieren zu Smektit in $MgCl_2$ bei 300°C, 30 Tage) • **Eberl & Hower (1977)** (Illit/Smektit und Feldspat aus Montm. bei 400°C)

Auf der Basis dieser Arbeiten ist zu erwarten, dass die relativ empfindlichen Smektite in hochmolaren Salzlösungen in kurzer Zeit Alterations- bzw. Auflösungsprozessen unterworfen sind. Dennoch ist über das Verhalten von Smektit in hochmolaren Salzlösungen unter niedrigeren Temperaturen, wie sie in einem Endlager für schwach- bis mittelaktive Abfälle zu erwarten sind, und im eher neutralen pH Bereich noch immer sehr wenig bekannt. Darüber hinaus stellt der Aspekt des Langzeitverhaltens (> 10000 Jahre) von Smektit unter diesen Bedingungen einen wesentlichen Unsicherheitsfaktor dar. (Abb. 4-1)

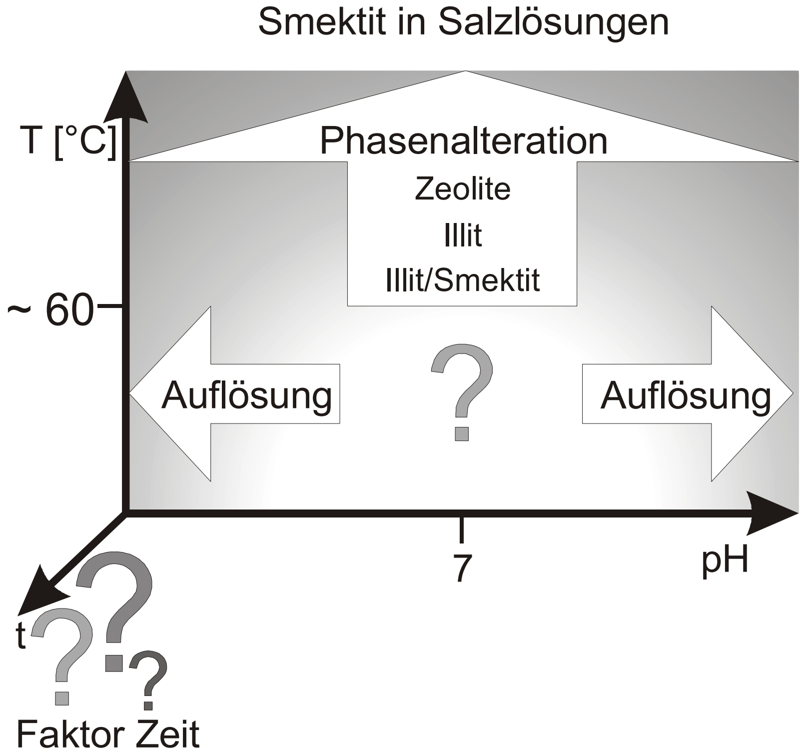


Abb. 4-1: Smektitalteration in Salzlösungen als Funktion der Temperatur und des pH: Auflösung außerhalb des pH- neutralen Bereichs und Mineralumwandlung bzw. Neubildung bei hohen Temperaturen. Unsicherheitsfaktor: Zeit.

ZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS

Obwohl im Laufe der letzten Jahre zahlreiche Experimente zur Stabilität von Tonmineralen in Salzlösungen durchgeführt wurden, ist deren Einfluss auf die Eigenschaften dieser Minerale bislang nur unzureichend geklärt. Auflösungserscheinungen wurden vor allem bei pH- Werten unter- und oberhalb des Neutralpunktes beobachtet. Vor allem die Protonenkonzentration scheint derartige Prozesse zu begünstigen. Die Konzentration und Art der verwendeten Salzlösungen hatte hierbei meist geringen Einfluss. Mineralphasentransformationen fanden hingegen bei erhöhten (bzw. stark erhöhten) Temperaturbedingungen, oft oberhalb von 100°C statt. Hierbei wurde häufig die Bildung von Zeoliten sowie Illit/Smektit- Wechsellagerungen und Illit beobachtet.

Abgesehen von diesen Untersuchungen mit chemischem bzw. kristallchemischen Schwerpunkten wurde in Salzlösungen jedoch meist eine starke Bildung von Aggregaten, begleitet von einem Verlust der Quellfähigkeit von Smektit, beschrieben.

Ziel dieser Arbeit ist es, aufgrund von Laborversuchen den Einfluss Endlager-typischer Salzlösungen auf die Mineraleigenschaften von Smektit, speziell unter niedrig temperierten Bedingungen, zu untersuchen und neue Aspekte für die langfristige Anwendbarkeit von Bentonit als Versatzmaterial aufzuzeigen.

5 Experimentelle Vorgehensweise und Methodik

Angesichts der Aktualität der Problematik wurden die im Rahmen der vorgelegten Arbeit durchgeführten Experimente zur Stabilität von Smektit in konzentrierten Salzlösungen möglichst realitätsnah konzipiert. Wegen des aktiven Laugenzutritts im Forschungsbergwerk Asse wurde dieser Standort als Fallbeispiel herangezogen und die Versuchsbedingungen soweit wie möglich an die dort herrschenden Bedingungen bezüglich Lösungschemie und Umgebungstemperatur angepasst. Da einerseits diese Bedingungen jedoch im Laufe der Zeit variieren können und andererseits Aussagen über den Einfluss von Salzlösungen auf die Eigenschaften von Smektit nicht nur für dieses Fallbeispiel anwendbar sein sollen, wurden weitere Experimente mit veränderter Lösungschemie und geringfügig erhöhter Temperatur durchgeführt.

Die von den Behörden im Sinne einer Langzeitsicherheit geforderten Zeiträume von >10000 Jahren, während denen nicht nur die Erreichbarkeit der Biosphäre durch Radionuklide, sondern auch das Versatzmaterial stabil bleiben muss, sind im Labor nicht realisierbar. Allerdings weisen Bentonite als natürliche Gesteine bereits hohe geologische Alter auf, in denen sie unter den verschiedensten Umgebungsbedingungen stabil waren und welche die geforderten Langzeitsicherheitsaspekte deutlich überschreiten. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der vorgelegten Arbeit Untersuchungen an Hand von Proben des argentinischen Lago-Pellegrini-Bentonites als natürlichen Fallbeispiel durchgeführt. Die Untersuchung der Charakteristika dieses Materials und sein Vergleich mit den experimentell untersuchten Bentoniten soll Hinweise über deren Entstehungsbedingungen liefern und Aussagen darüber ermöglichen, ob Bentonit grundsätzlich in salinarer Umgebung über lange Zeiträume stabil sein kann.

5.1 Auswahl der Ausgangsmaterialien

5.1.1 Bentonite

Industriebentonite "IBECO SEAL-80" und "TIXOTON TE"

Für die geplanten Experimente wurden drei verschiedene Bentonite ausgewählt. Die beiden Bentonite „IBECO SEAL – 80“ und „TIXOTON TE“ (im nachfolgenden Text als IBECO und TIXOTON bezeichnet) sind industriell „aktivierte“ Bentonite, d.h., die Zwischenschichten der enthaltenen Smektite wurden durch spezielle Verfahren mit Kationen belegt. Der Zweck einer industriellen Vorbehandlung dieses Materials liegt darin, durch Mischung verschiedener Rohbentonite und deren Dotierung mit bestimmten Kationen oder Protonen, deren Eigenschaften bezüglich einer spezifischen Anforderung zu verbessern (Lagaly, 1993b). Einzelheiten zu den Aktivierungsverfahren können Lagaly (1993b) entnommen werden. TIXOTON und IBECO sind als Versatzmaterial zur Verfüllung der Zugangsstrecken im Forschungsbergwerk

Asse vorgesehen. IBECO ist ein Natrium- aktivierter Bentonit, welcher in Form eines trockenen, gelblich-grauen Pulvers von der Firma IBECO Bentonit-Technologie GmbH[2] als Sackware vertrieben wird. TIXOTON ist eine Calcium- aktivierte Mischung verschiedener Rohbentonite aus süddeutschen Bentonitlagerstätten, welche von der Firma Süd-Chemie AG[3] ebenfalls in Form gelblichen, trockenen Pulvers als Sackware vertrieben wird.

Natrium-Montmorillonit „SWy-2“

Die Anwendung von Bentonit als Versatzmaterial bei der Entsorgung radioaktiver Abfälle in Salz ist vergleichsweise jung, weshalb nicht genau bekannt ist, ob und wie sich die industrielle Vorbehandlung auf die geforderten Eigenschaften des Materials auswirkt. Aus diesem Grunde wurde im Rahmen der vorgelegten Arbeit zum Vergleich zusätzlich ein weiterer Bentonit untersucht, welcher in seiner natürlichen Form belassen wurde. SWy-2 ist ein Na-Montmorillonit- reicher Bentonit aus der kretazischen „Newcastle Formation“ (> 65 Ma) der Bentonitlagerstätten in Wyoming mit rund 80% Montmorillonitgehalt und wird in der Tonmineralforschung international als verbreiteter Standard eingesetzt, weshalb dieses Material entsprechend gut untersucht ist und zahlreiche Daten zu seiner Charakteristik existieren. SWy-2 kann in seiner natürlichen, unbehandelten Form (als Pulver) von der Clay Minerals Society[4] im Rahmen des „Source Clays Project“ bezogen werden.

Obwohl einige Autoren der Ansicht sind, dass die vorwiegende Belegung der Zwischenschichten mit Na^+ bei diesem Bentonit durch Alteration in mariner Umgebung stattfand, gehen Elzea & Murray (1994) im Falle der Newcastle Formation von einer Sedimentation vulkanischer Aschen in lakustrinem environment aus, feststellbar an für diese Umgebung typischen Sedimentstrukturen. Der Na-Eintausch soll nachträglich durch Na-reiche Fluide, welche durch das Sediment migriert sind, stattgefunden haben (Slaughter & Earley, 1965). Nach Störr (1993) ist dieser Montmorillonit marinen Ursprungs.

Der Vergleich dieses in seiner Rohform belassenen Materials mit den beiden industriellen Bentoniten soll klären, inwiefern sich die Vorbehandlung auf die Eigenschaften von Smektit in Kontakt mit Salzlösungen auswirkt.

Lago-Pellegrini-Bentonit

Dieses Material weist mit bis zu 95% Montmorillonit-Gehalt einen sehr hohen Reinheitsgrad auf und enthält hauptsächlich Na^+ als Zwischenschichtkation, was auf eine Entstehung in salinarem Milieu deutet. Er steht seit vielen Millionen Jahren in unmittelbarem Kontakt zu Evaporiten (Salzgesteinen), was ihn als gutes natürliches Analogbeispiel für Bentonit in Salz

---

[2] IBECO Bentonit-Technologie GmbH, Ruhrorter Strasse 72, 68219 Mannheim, Germany

[3] Süd-Chemie AG, Geschäftsbereich Gießerei- und Spezialadditive, Steinbockstrasse 12, 85368 Moosburg, Germany

[4] Source Clay Minerals Repository, Purdue University, 1150 LILY Hall, Purdue University West Lafayette, IN 47907-1150.

auszeichnet und ihn darüber hinaus mit den experimentell untersuchten Bentoniten IBECO, TIXOTON und SWy-2 vergleichbar macht.

Bentonitproben wurden aus den drei Gesteinstypen, welche die Alterationssequenz repräsentieren genommen und aus dem unmittelbaren Kontakt zu Gips. Das Material wurde mineralogisch (RDA, REM) und chemisch (ICP-AES)[5] untersucht. Die Proben stammen vom Bentonithorizont an der Basis der Abfolge (nahezu reiner Montmorillonit, Kennzeichnung der Proben: Raute, Abb. 5-1), aus den tonreichen Schiefern (Kennzeichnung der Proben: Quadrat), aus der weniger alterierten Bentonit- reichen Gangfüllung (Kennzeichnung der Proben: Dreieck) und am Kontakt zu Gipsadern innerhalb der Schieferfolge. Eine detaillierte Beschreibung der Präparatherstellung ist im Anhang zu finden.

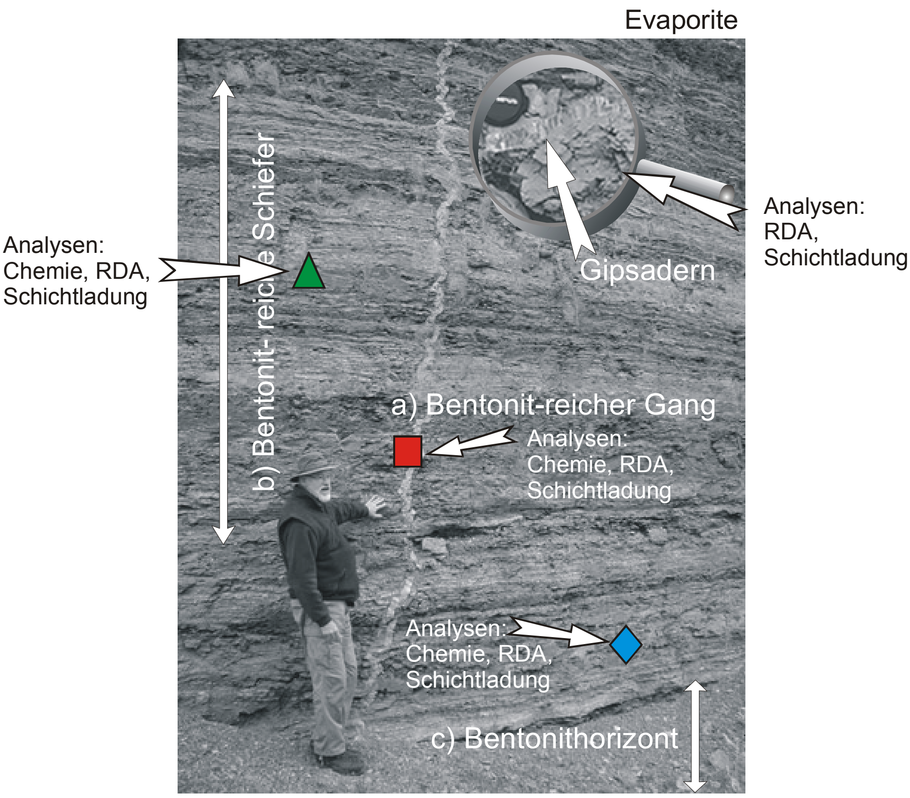


Abb. 5-1: Probenmaterial und angewendete Untersuchungsmethoden der Lago-Pellegrini Gesteine. Die Symbole bezeichnen die Alterationssequenz a) Gang → b) Schiefer → c) Bentonit.

[5] Das Probenmaterial sowie chemische Daten wurden freundlicherweise von L. N. Warr zur Verfügung gestellt.

5.1.2 Salzlösungen

Für die Experimente wurden drei verschiedene Salzlösungen verwendet. Obwohl die derzeit im Forschungsbergwerk Asse zutretende Lösung NaCl gesättigt ist, wird sie sich innerhalb der nächsten 50 Jahre durch Carnallit-Umlösung sukzessive mit $MgCl_2$ anreichern und letztlich und nur noch untergeordnet NaCl und KCl enthalten. Daher wurde für die Experimente mit IBECO und TIXOTON eine gesättigte $MgCl_2$-Lösung (Q-Lösung = gesättigte quinäre Lösung, bei der die ozeanischen Salze NaCl, KCl, $MgCl_2$, Na_2SO_4 und H_2O am „Punkt Q" miteinander im Gleichgewicht stehen) eingesetzt. Da die eingelagerten schwach- bis mittelradioaktiven Abfälle nur vernachlässigbar Wärme produzieren, wird mit einer Umgebungstemperatur von ca. 25°C gerechnet, welche daher als Ausgangstemperatur für diese Versuche gewählt wurde.

Der Wyoming-Montmorillonit „SWy-2" wurde im Zuge von Experimenten mit vereinfachter Lösungschemie mit je 1M KCl und 1M NaCl-Lösung versetzt, um einerseits neben Si^{4+} und Al^{3+} auch das Verhalten von Kationen wie K^+ (in NaCl-Lösung), Na^+ (in KCl-Lösung) und Mg^{2+} bilanzieren zu können, welche in Q-Lösung bereits Bestandteil der Lösungsmatrix sind und somit kaum noch detektiert werden können, sobald sich nur geringe Änderungen ergeben. Andererseits wurden Natrium und Kalium gewählt, da sich diese Kationen unterschiedlich auf das Partikelverhalten von Smektit auswirken können. Mit Na^+ gesättigte Smektite neigen eher zur Delamination und für K^+ besteht eine bevorzugte Selektivität, welche unter bestimmten Bedingungen zu einer Fixierung und letztendlich auch zur Illitisierung von Smektit führen kann (Lagaly, 1993a). Mg^{2+} ist Netzwerkbildner und bei Montmorillonit vornehmlich in Oktaederzentren lokalisiert. Würde beispielsweise die Mg^{2+} Konzentration in der Lösung im Laufe des Experimentes zunehmen, kämen Oktaederzentren der smektitischen Mineralphasen als mögliche Quelle in Betracht, was auf eine Zerstörung des Kristallgitters deuten könnte. Für diese Experimente wurde mit 50°C eine leicht erhöhte Temperatur gewählt, da auch bei schwach- und mittelradioaktiven Abfällen im Behälter-Nahbereich mit geringer Wärmeentwicklung gerechnet werden muss.

Dennoch liegt der gewählte Temperaturbereich für alle Experimente (25°-50°C) teils deutlich unter dem, welcher im Zuge früherer Arbeiten gründlicher untersucht wurde (Eberl & Hower, 1977; Komarneni & Roy, 1983; Komareni & White, 1983; Inoue, 1983; Kasbohm *et al.*, 2000). Zu den hier untersuchten niedrigtemperierten Bedingungen liegen nur wenige publizierte Daten vor. Dies gilt insbesondere für den gewählten pH-neutralen Bereich der Versuche. Bei deutlich vom Neutralpunkt abweichenden pH-Werten konnten häufig Auflösungserscheinungen bei Smektit festgestellt werden (Zysset & Schindler, 1996; Metz & Ganor, 1999; Huertas *et al.*, 2001).

5.2 Bentonit-Lösungs-Systeme

Für alle Untersuchungen von Bentonit in Salzlösungen wurde ein Lösungs-Feststoff-Verhältnis (LFV) von >10 ml/g dimensioniert, da Vorversuche mit kleineren Verhältnissen gezeigt haben, dass die Lösung teils vollständig vom Material aufgenommen wurde und so

keine freie Lösung mehr abtrennbar war. Für die Durchführung der Experimente und anschließende Analytik ist jedoch das Vorhandensein freier Lösung erforderlich. Das LFV von IBECO und TIXOTON in Q-Lösung wurde auf 10 ml/g festgelegt und für SWy-2 in 1M NaCl und 1M KCl auf 50 ml/g.

Alle Experimente wurden in geschlossenen Gefäßen (batch-Reaktoren) angesetzt, um während der Versuchsdauer die Bedingungen wie LFV, Druck und Temperatur konstant zu halten und einen atmosphärischen Einfluss zu verringern bzw. zu verhindern, wie etwa die Aufnahme von CO_2 durch die Lösung, wodurch Kohlensäure gebildet werden kann und sich der pH der Lösung verringert. Zwar muss in einem Endlager mit CO_2 gerechnet werden, jedoch wurde dieser Faktor bewusst ausgeschlossen, damit Änderungen des pH ausschließlich auf Wechselwirkungen zwischen Mineralen und Lösung zurückgeführt werden können. Die Versuchsdauer wurde für die Experimente mit IBECO und TIXOTON in Q-Lösung auf maximal 150 Tage festgesetzt und für die Experimente mit SWy-2 in 1M NaCl und 1M KCl-Lösung auf maximal 750 Tage.

Eine detaillierte Charakterisierung der Ausgangslösungen und der Bentonite ist im Ergebnisteil im Abschnitt „Charakterisierung der Ausgangsmaterialien“ zu finden. Tabelle 5-1 zeigt einen Überblick über die jeweils für die Ausgangsfeststoffe verwendeten Salzlösungen mit den jeweiligen Lösungs-Feststoff-Verhältnissen:

Tabelle 5-1: Übersicht über die für die verschiedenen Bentonite verwendeten Salzlösungen mit LFV, Temperatur sowie maximaler Versuchsdauer.

	SWy-2	IBECO	TIXOTON
1M KCl	50 ml/g, 50°C, 750 Tage		
1M NaCl	50 ml/g, 50°C, 750 Tage		
Q-Lauge		10 ml/g, 25°C, 150 Tage	10 ml/g, 25°C, 150 Tage

5.3 Durchführung der Experimente

5.3.1 Industriebentonite IBECO und TIXOTON in Q-Lösung

Für diese Versuchsreihe wurden je Probe 4 g von der Gesamtfraktion des IBECO und TIXOTON Bentonit-Pulvers (in dieser Form würde das Material im Endlager zum Einsatz kommen) eingewogen und in 50 ml „Oak Ridge“ Polypropylen-Röhrchen gefüllt. In der Handschuhbox wurden anschließend zu jeder Probe 40 ml einer frisch hergestellten Q-Lösung unter Argon-Atmosphäre zugegeben, um eine CO_2-Aufnahme der Lösung zu vermeiden. Abb. 5-2 zeigt die experimentelle Vorgehensweise schematisch.

Die Proben wurden durch Schütteln dispergiert und währen der Versuchsdauer von maximal 150 Tagen zwei mal wöchentlich geschüttelt. Die Temperatur wurde bei 25°C konstant gehalten. Die Entnahme von Probenröhrchen erfolgte nach je 3, 6, 12, 20, 40, 80 und 150 Tagen. Nach der Entnahme aus der Handschuhbox wurden die Feststoffe durch Zentrifugie-

ren von der Lösung getrennt. Die Lösungen wurden anschließend in der Handschuhbox mittels Spritzenfiltern gefiltert und für weitere Analysen in Zinsser Flaschen aufbewahrt. Die Feststoffe wurden außerhalb der Handschuhbox durch Waschen mit reinem Wasser vom überschüssigen Salz befreit. Hierbei wurden je Waschgang 50 ml deionisiertes Wasser zum Probenmaterial hinzugegeben und mit dem Mini-Shaker dispergiert. Nach je einer Stunde wurde die Dispersion abzentrifugiert, der klare Überstand verworfen und die Probe erneut mit Wasser versetzt. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt, bis in der Waschlösung mittels $AgNO_3$ kein Chlorid mehr festgestellt werden konnte. Dieser Zustand war meist nach 4 Waschgängen erreicht. Falls der Test jedoch positiv durch Fällung von AgCl ausfiel, wurde die Prozedur weitere zwei mal wiederholt.

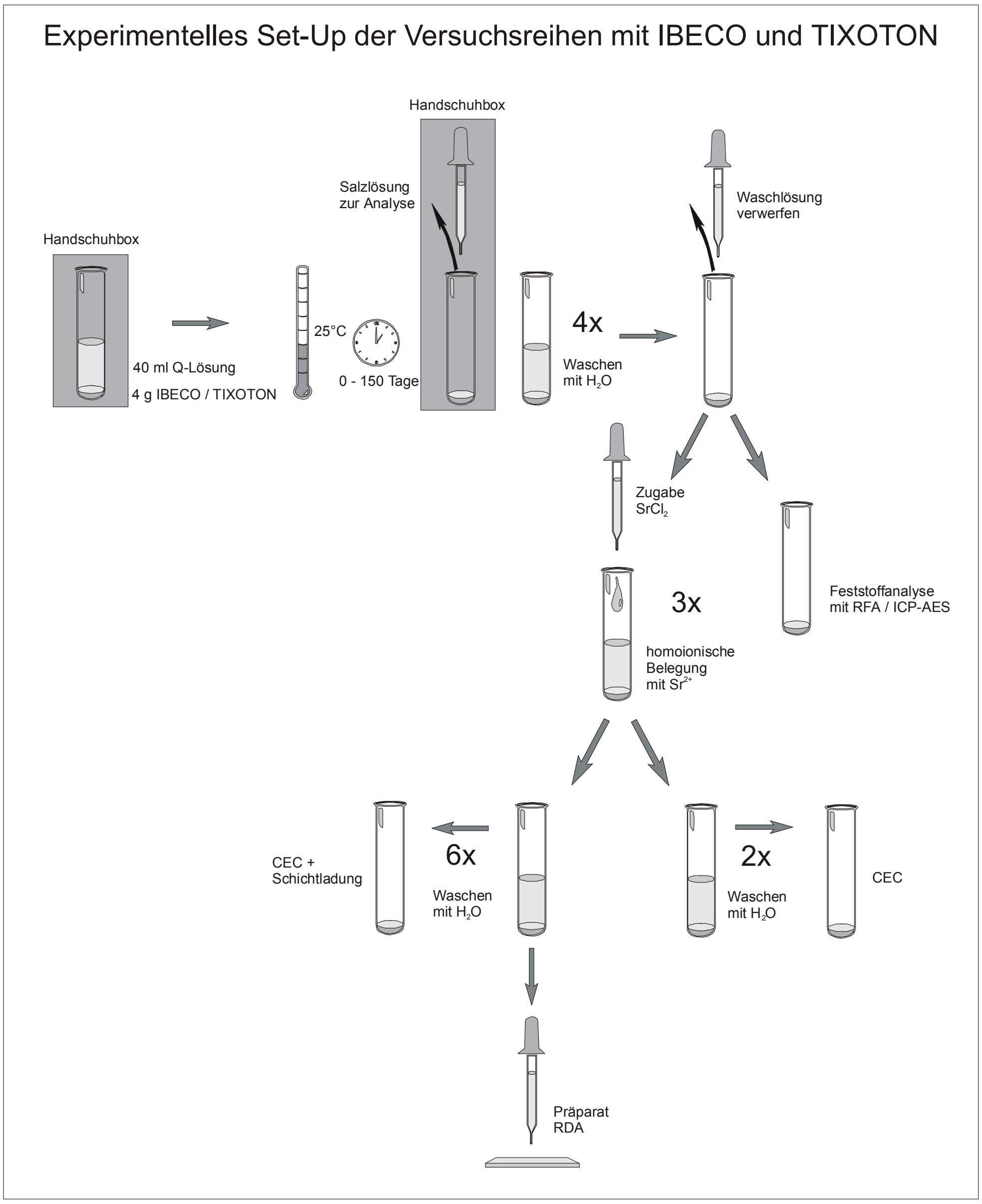


Abb. 5-2: Schematische Darstellung der experimentellen Vorgehensweise mit den Industriebentoniten IBECO und TIXOTON.

Einfluss der Aggregatbildung

Smektite können in Suspension Aggregate bilden sofern sie mit Salzlösungen oberhalb einer bestimmten Konzentration in Kontakt kommen (Lagaly, 1993a; Herbert & Moog, 1998; Studds *et al.*, 1998). Nach der DLVO-Theorie bleiben diese Aggregate auch nach der Entfernung des Salzes bzw. nach Verringerung der Salzkonzentrationen aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den Kristallpartikeln erhalten. Allerdings können die Aggregate durch mechanische Einflüsse, wie etwa Vibrationen, zerstört werden.

Um den Einfluss der Aggregatbildung sowie die Qualität der Salzentfernung auf die Kationenaustauschkapazität (KAK, bzw. engl.: CEC) von IBECO und TIXOTON zu untersuchen, wurde nach 2 Waschgängen ein kleiner Teil der Probe abgetrennt und im aggregierten Zustand gefriergetrocknet. Die restlichen Proben wurden insgesamt 8 mal wie oben beschrieben gewaschen und schließlich dialysiert. In einem letzten Schritt wurden diese Proben zusätzlich mittels Ultraschall dispergiert, um restliche Aggregate zu zerstören. Die gewaschenen Proben wurden gefriergetrocknet.

Homoionische Belegung der Zwischenschichten

Für zahlreiche Untersuchungen, welche auf der Röntgendiffraktometrieanalyse beruhen, ist es erforderlich, die Zwischenschichten der Smektite homoionisch mit einem 2-wertigen Kation zu belegen. Diese Methode wird einerseits angewendet, um vor allem bei natürlichen Proben die Belegung der Kationen in den Zwischenschichten zu kontrollieren und andererseits, um festzustellen, ob die Kationenaustauschfähigkeit durch die zuvor durchgeführten Experimente nachhaltig beeinträchtigt wurde. Wäre dies der Fall, würde der Kationenaustausch von beispielsweise einwertigen Kationen gegen zweiwertige nicht vollständig ablaufen. Da unter Luftatmosphäre mit einer relativen Feuchte zwischen 10% und 50% einwertige Kationen mit einer Hydrathülle (Schichtabstand ~12,3 Å) umgeben sind und zweiwertige mit zwei Hydrathüllen (Schichtabstand ~15,4 Å) (Müller-Vonmoos & Kohler, 1993), würde sich bei ungleichmäßiger Belegung eine Wechsellagerung einwertiger und zweiwertiger Kationen mit den entsprechenden Hydrationsstufen ergeben. Entsprechend „Merings Prinzip“ (Brindley & Brown, 1984; Moore & Reynolds, 1997) wäre ein Schichtabstand zwischen den d-Werten für eine und zwei Hydrathüllen messbar, je nach prozentualem Anteil der Kationen gleicher Wertigkeit in den Schichtzwischenräumen. Da Smektite empfindlich auf Schwankungen der Luftfeuchte außerhalb des Bereichs von 10-50%reagieren, ist es erforderlich, alle Proben bei konstanter Luftfeuchte innerhalb dieses Bereichs zu messen. Die relative Luftfeuchte betrug bei allen Messungen 30% (± 5%).

Von den getrockneten Proben wurde ca. 1 g entnommen und mit 1M $SrCl_2$-Lösung zur homoionischen Belegung der Zwischenschichten für die RDA versetzt und anschließend wiederum 6 mal gewaschen und gefriergetrocknet. Das restliche Material wurde für weitere Analysen (Schichtladung, KAK und Feststoffchemie) aufbewahrt.

5.3.2 Wyoming Montmorillonit in 1M KCl und 1M NaCl Lösung

Vom Wyoming- Montmorillonit SWy-2 wurde je Probe 1 g ± 0,001 g der Gesamtfraktion eingewogen und in 50 ml Falcon-Röhrchen gegeben (Abb. 5-3). Anschließend wurden 50 ml frisch hergestellter 1M KCl bzw. 1M NaCl-Lösung zugegeben. Die Proben wurden mittels Mini-Shaker dispergiert und anschließend bei 50°C im Ofen gelagert. Im Laufe der Versuche wurden nach 1, 3, 6, 10, 15, 20, 30, 65, 100, 220, 400, 650 und 750 Tagen je 2 Gefäße mit NaCl und 2 mit KCl geöffnet und deren Proben entnommen. Über den Zeitraum von 6 Tagen hinaus wurden die im Ofen verbleibenden Proben wöchentlich geschüttelt. Hieraus ergibt sich eine Zahl von insgesamt 52 Proben, welche anschließend durch Zentrifugieren von der Salzlösung getrennt wurden.

Der klare Überstand wurde nach der Abtrennung mit Spritzenfiltern (Porengröße 0,2 µm) gefiltert und für weitere Analysen der Lösungschemie in Zinsser Flaschen gefüllt. Der Feststoff wurde durch mehrfaches Waschen mit deionisiertem Wasser von überschüssigem Salz befreit. Abb. 5-3 zeigt einen schematischen Überblick über die experimentelle Vorgehensweise des Na-Montmorillonits SWy-2 mit 1M NaCl und 1M KCl.

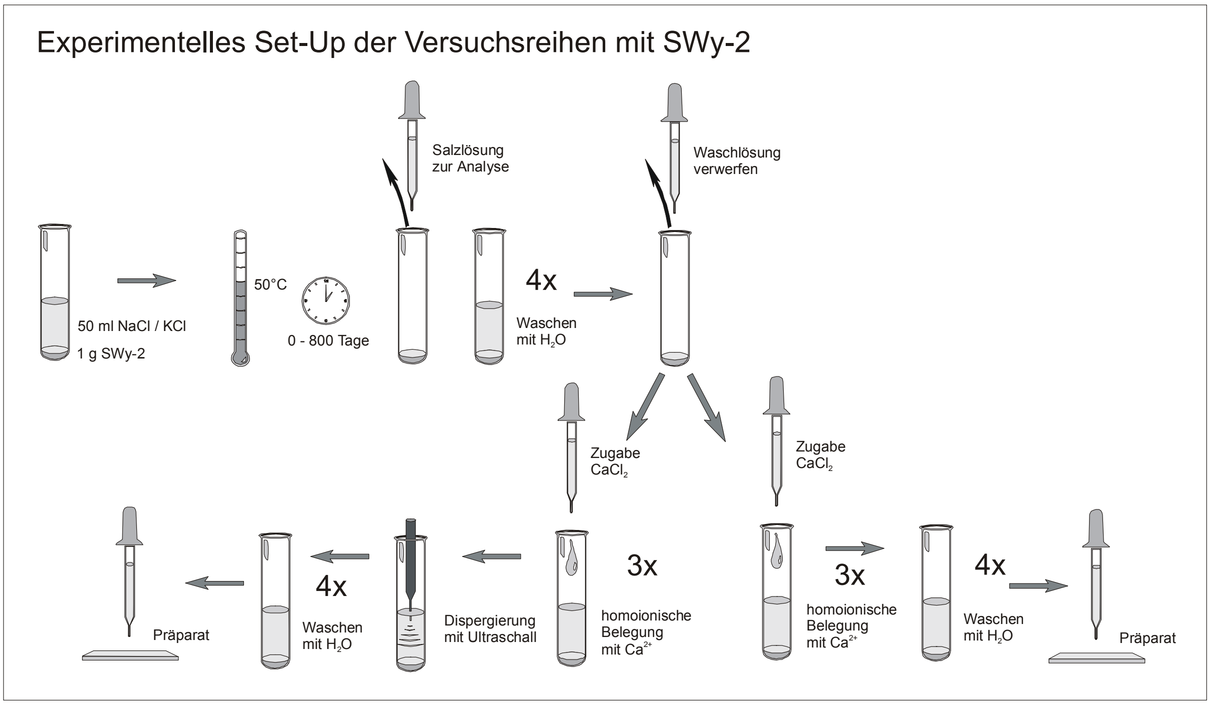


Abb. 5-3: Schematische Darstellung der experimentellen Vorgehensweise mit dem Wyoming-Montmorillonit SWy-2.

Vor Herstellung der Präparate für RDA, Bestimmung der KAK und Schichtladung wurden die Proben mit 1N $CaCl_2$-Lösung versetzt und homoionisch mit Ca^{2+} belegt. Die Zugabe von Austauschlösung erfolgte je Probe 3 mal mit zwischenzeitlicher Abtrennung durch Zentrifugieren.

An dieser Stelle wurde von den beiden gleichzeitig aus dem Ofen entnommenen Proben gleicher Versuchsdauer und Lösungschemie (NaCl oder KCl) je eine nach Zugabe der $CaCl_2$-Lösung mit Hilfe einer Ultraschallsonde dispergiert, um restliche Aggregate vollständig zu dispergieren. Die andere Probe wurde lediglich durch Schütteln dispergiert. Durch die beiden unterschiedlichen Behandlungen soll getestet werden, welchen Einfluss die Aggregatbildung auf den Kationenaustausch hat. Nach der Belegung der Zwischenschichten mit Ca^{2+} wurden die Proben wiederum mehrfach gewaschen und anschließend in ca. 20 ml Dispersion für weitere Analysen aufbewahrt. Weitere Details zur zusätzlichen Belegung mit Kationen sind im Anhang im Abschnitt „Herstellung der Präparate für RDA" erläutert.

5.4 Analytische Methoden

Folgende Untersuchungsmethoden wurden für die an die Experimente anschließenden Analysen gewählt:

- Analyse der Lösungschemie durch pH Messung und ICP-AES[6].
- Analyse der Feststoffzusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse[3] (RFA)
- Raster-Elektronenmikrosopie (REM) zur optischen Untersuchung des Partikelverhaltens der Proben.
- Untersuchung des Quellverhaltens nach dem Verfahren von Enslin-Neff (Enslin, 1933; Neff, 1959).
- Röntgendiffraktometrie (RDA) zur Bestimmung von Mineralphasentransformationen, dem qualitativen Kationenaustauschverhalten und Berechnung der Kristallitgrößen und Kristallitgrößenverteilung mit Hilfe des Computerprogramms MUDMASTER (E-berl *et al.*, 1996). Zur qualitativen Bewertung des Kationenaustauschverhaltens wurden zusätzlich Röntgenprofile unter der Annahme unterschiedlicher Kationenbelegung in den Schichtzwischenräume von Smektit mit Hilfe des Computerprogramms NEWMOD-FOR-WINDOWS (Reynolds & Reynolds, 1996) modelliert und mit den gemessenen Profilen verglichen.
- Quantitative Bestimmung der KAK mittels Cu-Triethylentetramin (Cu-TET) nach der Methode vom Meier & Kahr (1999). Die Analyse der Proben erfolgte photometrisch mittels UV-VIS.
- Quantitative Bestimmung der Schichtladung und Schichtladungsverteilung mittels n-Alkylammonium nach der Methode von Lagaly & Weiss (1971). Die Methode beruht auf einer Schichtaufweitung der Smektit- Partikel durch Alkylammonium- Ionen. Die Schichtaufweitung wurde mittels RDA gemessen und anschließend hieraus die

[6] Messung durch die analytische Abteilung des Institutes für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe

Schichtladung und Schichtladungsverteilung mit Hilfe des Computerprogramms *XCharge* (Hofmann *et al.*, 2002) berechnet.

Ein Überblick über die für die verschiedenen Proben gewählten Analysenmethoden, sowie Versuchsdauer und eingesetzte Salzlösungen ist in Tabelle 5-2 dargestellt.

Tabelle 5-2: Übersicht über die eingesetzte Analytik für die jeweiligen Materialien. (^{AgrB}) = Untersuchung des Einflusses der Aggregatbildung: Ein Teil der Proben wurde nach Zugabe der Austauschlösung zur homoionischen Belegung der Zwischenschichten und nach Entfernung des Salzes mittels Ultraschall dispergiert.

	Lösungschemie	**Feststoffchemie**	**Quellverhalten + Aggregation**	**SEM**	**XRD**
IBECO	0 – 150 T	0, 3, 150 T	H_2O, Q	✓	✓
TIXOTON	0 – 150 T	0, 3, 150 T	H_2O, Q	✓	✓
SWy-2	0 – 160 T	×	H_2O, NaCl, KCl	✓	✓
Lago-Pellegrini	×	4 Proben[7]	×	✓	✓

	KAK^{AgrB}	**Schichtladung**	**NEWMOD-FOR-WINDOWS^{AgrB}**	**MUDMASTER**
IBECO	0 – 150 T^{AgrB}	0, 3, 80, 150 T	×	×
TIXOTON	0 – 150 T^{AgrB}	0, 3, 80, 150 T	×	×
SWy-2	0 – 160 T	0, 750 T	✓	0 – 750 T
Lago-Pellegrini	×	4 Proben[4]	×	×

5.4.1 pH Messung und Analyse der Lösungschemie

pH-Messung in konzentrierten Salzlösungen

Zur Charakterisierung von Kationenaustausch- und Lösungsprozessen der Schichtsilikate oder akzessorischer Mineralphasen in Salzlösung spielt neben der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Lösung auch die Messung des pH-Wertes bzw. der Konzentration eine wichtige Rolle. Obwohl die pH-Messung zu den Standard-Methoden gehört, ist diese in Salzlösungen nicht ohne Weiteres mit der in wässrigen Lösungen vergleichbar.

Nach der Definition beschreibt der pH den negativen dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität in Lösung. Die pH-Elektrode, wie die hier verwendete ROSS (Orion) Glaselektrode, ist sensitiv für die reale Protonenaktivität a_H^+ in wässrigen Lösungen. Messungen in Salzlösungen oberhalb von 0,1 mol kg^{-1} sind allerdings problematisch, da sich das Diffusionspotential zwischen dem Referenzelektrolyt innerhalb der Elektrode (hier: 3M KCl)

[7] Messung durch CNRS, Straßburg

und der ionenreichen Versuchslösung anders verhält wie in einer wässrigen Lösung. Grambow & Müller (2000) haben zur Korrektur der Abweichung zwischen dem experimentell mit der Glaselektrode ermittelten und dem pH-Wert nach EQ3/6-Konvention den Korrekturwert ΔpH für konzentrierte Standard-Salzlösungen (einschließlich Lösung I = Q-Lösung) berechnet (5.1)

$$pH = pH_{\exp} + \Delta pH \tag{5.1}$$

Für die hier verwendete Q-Lösung beträgt dieser Korrekturwert ΔpH = 1,53 (für 1M NaCl ΔpH = 0,1). Weitere Einzelheiten zur Problematik der pH-Messung in konzentrierten Salzlösungen sind Grambow & Müller (1990), Felmy *et al.* (1991), Wolery (1992), Fanghänel *et al.* (1996) sowie Altmaier *et al.* (accepted) zu entnehmen. Eine Zusammenfassung zum generellen Funktionsprinzip der pH-Messung ist im Anhang zu finden.

Unmittelbar nach Abtrennung der Lösungen von den Feststoffen wurde der pH Wert der gefilterten Lösungen mit einer Orion ROSS Elektrode (Typ 8102) und einem Orion 920A pH-Meter gemessen. Die Messung der Lösungen von IBECO und TIXOTON erfolgte in der Handschuhbox unter Argon-Atmosphäre.

ICP-AES und Lösungsanalyse

Bei der Analyse von Elementkonzentrationen in einer Lösung mit ICP-AES (Inductively-Coupled-Plasma Atom-Emission-Spectroscopy) werden Atome und Ionen zur Lichtemission einer für das jeweilige Atom oder Ion charakteristischen Wellenlänge angeregt. Die Anregung findet mit Hilfe einer Hochfrequenzspule statt, welche induktiv die fein zerstäubte Probe in ein Plasma mit Temperaturen zwischen 5000 und 10000°K umwandelt. Als Plasmagas wird Argon aufgrund seiner leichten Ionisierbarkeit verwendet. Die Probe wird direkt in die Argon-Plasmafackel eingebracht. Das emittierte Spektrum wird mit Hilfe eines photosensitiven Detektors registriert und mit einem Computer ausgewertet. ICP-AES eignet sich zur Messung aller Metalle, Halbmetalle und einiger Nichtmetalle. Die Nachweisbarkeitsgrenze liegt im ppb-Bereich.

Die Lösungen wurden aufgrund ihrer hohen Salzkonzentrationen im Verhältnis 1:100 für die chemische Analyse verdünnt. Mit einem „Plasma 400“ ICP-AES von Perkin-Elmer wurden die Elementkonzentrationen von Al, Si, Mg, Na, K, Fe und Ca aller Proben gemessen. Für die Lösungen von IBECO und TIXOTON wurden zur Kontrolle Mg und Ca neben Sulfat mittels Titration mit EDTA bestimmt.

5.4.2 Analyse der Feststoffchemie mittels ICP-AES

Zusätzlich zur Lösungschemie wurde die chemische Feststoffzusammensetzung einiger Proben mittels ICP-AES analysiert. Hierfür wurden von den gewählten Proben mittels HF, HNO_3 und Mikrowellen chemische Aufschlüsse hergestellt und auf alle o.g. Elemente außer Si untersucht. Si bildet hierbei häufig SiF_4, welches als Gas entweicht, weshalb SiO_2 daher nicht berücksichtigt wurde. Neben dem Ausgangsmaterial von IBECO und TIXOTON wurde die chemische Zusammensetzung nach 3 und 150 Tagen Versuchsdauer analysiert. Von Proben der SWy-2 Serie wurde keine Feststoffanalyse durchgeführt.

5.4.3 Analyse der Ausgangsmaterialien mittels RFA

Röntgenfluoreszenzstrahlung entsteht durch Beschuss von Atomen mit hochenergetischer Strahlung. Dabei werden aus den inneren Schalen der Atome Elektronen herausgeschossen und in einen Zustand höherer Energie überführt. Dieser Zustand ist jedoch nicht stabil, so dass die angeregten Elektronen zurückfallen und beim Übergang zwischen den Energieniveaus Röntgenfluoreszenzstrahlung elementcharakteristischer Wellenlänge emittieren. Diese kann entweder energiedispersiv oder wellenlängendispersiv über einen Analysatorkristall erfasst werden. Die Intensität bei einer bestimmten Wellenlänge ist hierbei ein Maß für die Menge der Atome in der Probe.

Eine aufwändige Präparation ist hierbei nicht notwendig, da das zu analysierende Material in Pulverform oder als Chip direkt in einen Probenträger überführt und gemessen werden kann. Gemessen wurde die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien von IBECO und TIXOTON zur Verifizierung der Herstellerangaben.

5.4.4 Raster-Elektronenmikroskopie (REM)

Elektronen werden aus einer Glühkathode emittiert und durch ein elektrisches Feld auf 5 bis max. 60 keV beschleunigt. Durch ein elektromagnetisches Linsensystem und Ablenkspulen wird der Elektronenstrahl auf ca. 50 bis 100 ÅE fokussiert und zeilenweise über die mit Gold oder Kohlenstoff bedampfte Probe geführt. Die von der Probe rückgestreuten oder sekundären Elektronen werden in einem Elektronendetektor nachgewiesen. Ein synchron in einer Oszillographenröhre mitgeführter Elektronenstrahl bildet die Oberfläche der Probe mit einer extrem hohen Auflösung und Tiefenschärfe ab. Der maximale Vergrößerungsfaktor liegt je nach Bauart des Mikroskops ungefähr zwischen 150000 und 300000-fach.

REM wurde angewendet, um mögliche Veränderungen der Smektit- Partikel wie Auflösungserscheinungen (ausgefranste Kanten oder Ätzspuren) bzw. Aggregatstrukturen des Materials sichtbar zu machen. Vom unbehandelten Ausgangsmaterial von SWy-2, IBECO und TIXOTON wurde eine kleine Menge Pulver auf selbstklebende Kohlenstoff Sticker geblasen und auf einen Aluminium- Probenträger montiert. Von den mit Salzlösung behandelten Proben wurde nach 3 und 150 Tagen Versuchsdauer (IBECO und TIXOTON) und nach 3 und 220 Tagen Versuchsdauer (SWy-2) eine kleine Menge des gewaschenen, nicht dispergierten

(ohne Ultraschallbehandlung) Materials aus einer stark verdünnten Suspension auf den Träger pipettiert. Von den argentinischen Lago-Pellegrini-Proben wurden kleine, etwa erbsengroße Gesteinsfragmente auf die Träger montiert[8]. Die trockenen Proben wurden anschließend mit Gold bedampft und mit REM unter Hochvakuum untersucht. Zusätzliche Bestimmung der Mineralchemie zur Mineralidentifikation wurde mittels REM-EDX (energy-dispersive-X-ray) durchgeführt.

5.4.5 Wasseraufnahmeversuch nach Enslin-Neff

Der Wasseraufnahmeversuch nach Enslin-Neff (Enslin, 1933; Neff, 1959) findet in zahlreichen Bereichen Anwendung: Etwa zur Bodenklassifikation im Erd- und Grundbau, zur Qualitätskontrolle von Bentoniten, zur Untersuchung mineralischer Dichtungsmaterialien im Deponiebau, oder zur Bestimmung der Plastizität von Tonen. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde die Quellfähigkeit des Ausgangsmaterials in Wasser sowie in Salzlösung untersucht. Details zum Versuchsaufbau sowie zum Funktionsprinzip sind in Böhler (1993) zu finden.

Für die Analysen wurden je 0,1 g des trockenen Probenmaterials eingewogen und auf die permeable Glasfritte oberhalb des Wasser- bzw. Lösungsspiegels gefüllt. Die Wasser- bzw. Lösungsaufnahme des Materials wurde in verschiedenen Zeitintervallen an einer Messpipette abgelesen. Um die natürliche Verdunstungsrate zu quantifizieren, wurde jeweils ein Blindversuch ohne Probenmaterial durchgeführt. Die Verdunstung wurde anschließend von der durch Quellung aufgenommenen Flüssigkeit abgezogen.

5.4.6 Röntgendiffraktometrieanalyse (RDA)

Die Röntgendiffraktometrieanalyse (RDA bzw. engl.: XRD) ist eine der wichtigsten Methoden zur Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen (Brindley & Brown, 1980; Moore & Reynolds, 1997). Sie erlaubt es, kristallchemische Änderungen im Å-Maßstab zu erfassen. Die RDA beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an Gitternetzebenen, die durch eine regelmäßige räumliche Anordnung der Atome in jeder kristallinen Substanz zustande kommt. Nur durch die regelmäßige Anordnung der Atome, also auch der Netzebenen, können unter bestimmten Bedingungen die gebeugten Röntgenwellen konstruktiv interferieren und von einem Detektor erkannt werden. Den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der einfallenden Strahlung, ihrem Einfallswinkel und dem Netzebenenabstand innerhalb der Kristallstruktur beschreibt die „Braggsche Gleichung“:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (5.2)$$

[8] Präparation und REM-Bilder von A. Schleicher

Hierbei entspricht $n\lambda$ einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge, d dem Abstand der Netzebenen und θ dem Einfallswinkel. Dieser Beschreibung zu Folge kommt es nur dann zu einer konstruktiven Interferenz der gebeugten Wellen, wenn ihr „Gangunterschied", welcher vom Einfallswinkel abhängig ist, genau einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht (Abb. 5-4).

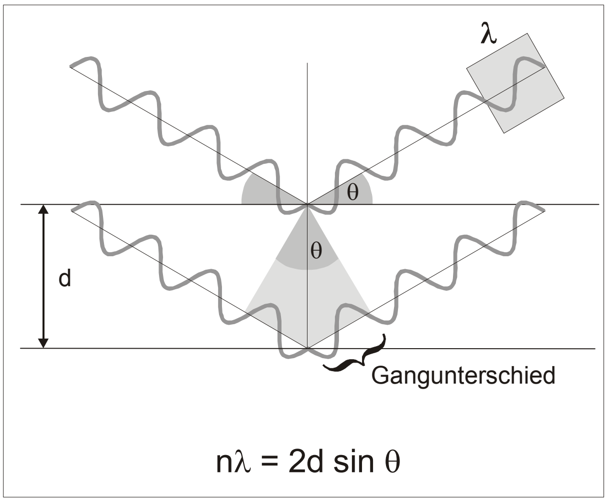


Abb. 5-4: Grafische Darstellung der Beugung von Wellen an Kristallgitterebenen und die Herleitung des Bragg´schen Gesetztes.

Die Anordnung und Abstände der Gitterebenen sind für jedes Mineral charakteristisch und können als eine Art Fingerabdruck betrachtet werden. Aufgrund dieser Eigenschaft können alle kristallinen Phasen durch RDA mit Hilfe ihrer Reflexe bzw. deren Lage identifiziert werden.

Peakverbreiterung

Neben der Peaklage ist jedoch auch die Form der Reflexe von Interesse, da diese Informationen über die kristalline Struktur beinhaltet.

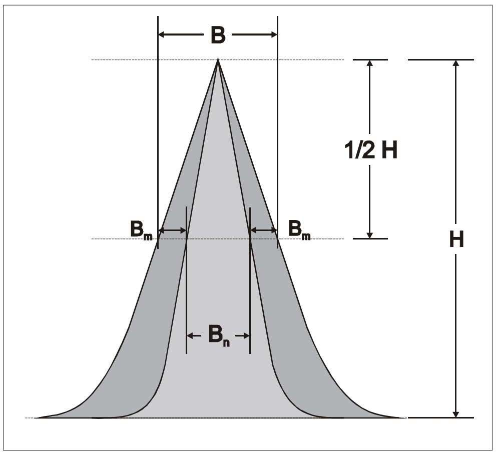


Abb. 5-5: Natürliche und maschinelle Peakverbreiterung.

Röntgenreflexe zeigen stets eine gewisse Verbreiterung, welche durch maschinelle Parameter einerseits und andererseits durch materialspezifische Faktoren der Probe beeinflusst wird (Abb. 5-5). Zu den maschinellen Faktoren gehören Defokussierung und Streuung des Strahls, sowie geringe Streuungen der Wellenlänge. Solche Faktoren werden durch Blenden und Monochromatoren im Strahlengang reduziert.

Die „natürliche", probenspezifische Peakverbreiterung wird durch Abweichungen vom idealen Bau der Kristalle, also prinzipiell jeder Oberfläche bzw. Grenzfläche, an der die regelmäßige Struktur eines Kristalls unterbrochen ist, verursacht. Zwischen der Kristallitgröße (genauer: „diffracting domain size" = Anzahl der Netzebenen bis zum nächsten Defekt) und der natürlichen Peakverbreiterung besteht der Zusammenhang, dass die Breite der Reflexe mit abnehmender Kristallitgröße zunimmt. Diese Beziehung lässt sich mit Hilfe der Scherrer-Gleichung quantifizieren. Weitere Details sind in Klug & Alexander (1954), Drits *et al.* (1997) und Moore & Reynolds (1997) zu finden. Die Breite B_{ges} eines realen, experimentell gemes-

senen Reflexes setzt sich demnach aus der natürlichen Komponente B_n und einer maschinell bedingten Komponente B_m zusammen (Abb. 5-5).

$$B_{ges} = B_n + B_m \qquad (5.3)$$

Je höher die natürliche Komponente, also je kleiner die diffracting domains, desto weniger fällt die maschinell bedingte Breite ins Gewicht. In der Regel weisen Smektite relativ große Peakbreiten auf, da die Kristallite sehr klein sind (Eberl et al, 1996; Moore & Reynolds, 1997). Dennoch wurde im Rahmen der vorgelegten Arbeit keine Berechnung der Kristallitdicke von Smektit auf Grund der Peakbreite alleine durchgeführt, sondern nur die Entwicklung der Peakbreite als Funktion der Versuchsdauer in verfolgt. Eine Verkleinerung der Kristallite durch Auflösung oder Delamination, möglicherweise verursacht durch die Salzlösung, würde zu einer Verbreiterung der Reflexe führen, welche anhand der Formanalyse der Röntgenreflexe nachvollziehbar wäre.

Peak-Fitting

Während Peaklage und somit der Netzebenenabstand für die entsprechenden Reflexe direkt aus dem Diffraktogramm abgelesen werden können, wird die Halbwertsbreite FWHM (= Full Width at Half Maximum) mit Hilfe von „Peak-Fitting“ bzw. „Peak-Dekomposition“ bestimmt. Hierzu wird der gemessene Reflex durch eine mathematische Funktion beschrieben, welche nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate so lange an die natürliche Kurve angepasst wird, bis die Abweichung am geringsten ist.

Die Argumente in der einschlägigen Literatur, welche fitting-Methode am besten geeignet ist, gehen weit auseinander (Howard & Preston, 1989; Moore & Reynolds, 1997; Lanson, 1997). Während die reine Interferenzfunktion, welche auf Bragg´s Gesetz beruht, symmetrische Reflexe erzeugen würde, werden die „realen“ Reflexe durch maschinelle Parameter wie Polarisation und materialspezifische Parameter wie Strukturfaktor überlagert und erzeugen asymmetrische Peaks. Einige Autoren gehen davon aus, dass Reflexe mit symmetrischen Funktionen gefittet werden müssen, da auch durch Überlagerung nahe beieinander liegender Reflexe unterschiedlicher Mineralphasen asymmetrische Peaks erzeugt werden (Lanson, 1997).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die 001 Reflexe des Smektits mit einer split- Pearson 7 Funktion gefittet, welche beide Flanken des asymmetrischen Peaks ab dem Scheitelpunkt getrennt betrachtet. Diese Methode lieferte die besten Übereinstimmungen mit den gemessenen Daten. Mit Hilfe der RDA wurden alle Proben der Versuchsreihen IBECO, TIXOTON, SWy-2 und Lago-Pellegrini-Bentonit auf Mineralphasentransformationen, qualitativen Kationenaustausch (nur die Smektit-Phase im Bentonit) und Änderungen der diffracting domain size durch Messung der Halbwertsbreite der 001 Smektit- Reflexe untersucht.

5.4.7 Berechnung der mittleren Kristallitgröße und Kristallitgrößenverteilung mit MUDMASTER

Röntgenreflexe werden mit abnehmender Kristallitgröße breiter (Klug & Alexander, 1954; Eberl & Velde, 1989). Sehr geringe Änderungen können jedoch alleine durch Auswertung der Halbwertsbreite oder der Reflexintensität nicht verfolgt werden, da durch die Präparation bedingt bereits geringe Schwankungen auftreten können. Die Software MUDMASTER (Eberl *et al.*, 1996) benutzt hingegen die genaue Peakform, bzw. den Kurvenverlauf und berechnet hieraus unter Berücksichtigung der maschinell bedingten Lorentz-Polarisation (Lp) und des probenspezifischen Strukturfaktors (G^2), basierend auf der Bertaut-Warren-Averbach-Methode (B-W-A- Methode) (Bertaut, 1950; Warren & Averbach, 1950), mit Hilfe einer Fourier-Transformation die mittlere Kristallitdicke und deren Verteilung in der Probe. Die Korrektur dieser maschinellen und probenspezifischen Parameter ist notwendig, da die B-W-A-Methode die reine Röntgeninterferenzfunktion der gemessenen Kristalle entsprechend Bragg´s Gesetz einer Berechnung der Kristallitgröße zu Grunde legt. Der theoretische Hintergrund dieser Effekte (LpG^2) ist in Moore & Reynolds (1997) detailliert erläutert.

Da sich die Auflösung von Smektit durch eine Verkleinerung der Minerale äußert, wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie und Ermittlung der Peakform der 001-Peaks der Smektitphasen Berechnungen der Kristallitdicke mit Hilfe des Computerprogramms MUDMASTER (Eberl et al, 1996) durchgeführt und die Werte in Abhängigkeit der Versuchsdauer verfolgt. berechnet werden. Die Berechnung der Kristallitgröße und deren Verteilung kann jedoch nur dann erfolgreich berechnet werden, wenn das Probenmaterial sehr gut orientiert ist und die Kristallite periodisch aufgebaut sind, d.h. keine Wechsellagerungen verschiedener Mineralphasen oder uneinheitlicher Zwischenschichtbelegung vorhanden sind. Eine perfekte Orientierung der Partikel auf dem Probenträger ist jedoch kaum möglich und eine Korrektur der maschinell verursachten Peakverbreiterung benötigt zusätzlich einen idealen instrumentellen Standard, welcher leider bis heute noch nicht gefunden wurde. Diese Punkte gaben in den letzten Jahren einigen Autoren Anlass zur Kritik an der B-W-A-Methode bzw. der Berechnung der Kristallitgröße mit MUDMASTER (Lanson & Kübler, 1994; Arkai *et al.*, 1996; Warr & Peacor, 2002). Gegenüber der natürlichen Peakverbreiterung ist die maschinell bedingte bei Smektiten vergleichsweise gering, so dass letztere im Verhältnis kaum ins Gewicht fällt (Eberl et al, 1996). Eine sehr gute Orientierung der Partikel auf dem Präparat ist durch Herstellung besonders dünner Suspensionen möglich, in welcher sich die Partikel bei der Sedimentation nicht oder nur wenig behindern und so gut einregeln können (Eberl *et al.*, 1998).

MUDMASTER bietet die Möglichkeit, aus der mittleren Kristallitgröße und Kristallitgrößenverteilung sog. „Peakform-Parameter“ (α und β^2) zu berechnen. α beschreibt den Durchschnitt der natürlichen Logarithmen der Kristallitgrößen, welcher aus der Kristallitgrößenverteilung berechnet wird, und β^2 steht für die Varianz der natürlichen Logarithmen der Kristallitgrößen. Ergeben sich in Folge einer zeitlichen Sequenz keine Änderungen dieser Werte, kann daraus geschlossen werden, dass keine Kristallwachstums- bzw. Lösungsprozesse stattfinden. Einzelheiten zum Funktionsprinzip des Programms und weiteren Grundlagen sind in Eberl *et al.* (1996, 1998) zu finden.

Berechnung

Zur Berechnung wurden die gemessenen Intensitätsdaten in Form einer Textdatei in MUDMASTER eingefügt und mit Hilfe des Makros „Peak Picker“ das Intensitätsmaximum bestimmt. Für die Berechnung der Kristallitgröße wurde jeweils nur die linke Peakflanke (Startwinkel bis Intensitätsmaximum) verwendet. Durch „Peak-flipping“ wird die linke Peakhälfte von MUDMASTER gespiegelt und so der Reflex wieder vervollständigt. Dies hat den Vorteil, dass der zu analysierende Reflex symmetrisch ist. Als Ergebnis erhält man die durchschnittliche Kristallitdicke, die Kristallitgrößenverteilung sowie die Formparameter α (Mittel der nat. Logarithmen der Kristallitgrößen) und β (Varianz der nat. Logarithmen der Kristallitgrößen).

5.4.8 Modellierung von RDA-Profilen mit NEWMOD

Umgekehrt wie MUDMASTER bietet das Computerprogramm NEWMOD-FOR-WINDOWS (Reynolds & Reynolds, 1996) die Möglichkeit, RDA-Profile von Schichtsilikaten zu modellieren, wobei beiden Programmen das gleiche Prinzip zu Grunde liegt. Die Berechnung der vom Winkel 2θ abhängigen Reflexintensität beruht auf einer Fourier-Transformation der atomaren Struktur der Minerale entlang der c-Achse nach vorheriger Angabe der durchschnittlichen Kristallitdicke (Anzahl der Schichten) und deren Verteilung in der Probe. Mit NEWMOD-FOR-WINDOWS lassen sich maximal 2 Mineralphasen unter Angabe der Reichweite (Anzahl der Schichten, nach welcher sich die Abfolge wechselgelagerter Schichten verschiedener Phasen periodisch wiederholt) in verschiedenem, prozentualen Mischungsverhältnis berechnen. Die chemische Zusammensetzung der Minerale sowie verschiedene Einflussfaktoren auf die Peakverbreiterung wie Lp und G^2 werden ebenfalls berücksichtigt. Weitere Details zum Funktionsprinzip der Modellierung mit NEWMOD-FOR-WINDOWS sind Reynolds & Reynolds (1996) bzw. Moore & Reynolds (1997) zu entnehmen.

Untersuchung des Einflusses der Aggregatbildung auf die Kationenaustauschfähigkeit

Mit NEWMOD-FOR-WINDOWS lassen sich nicht nur verschiedene Mineralphasen, sondern auch Wechsellagerungen von Smektiten mit unterschiedlichen Hydrationsstufen in verschiedenem Mischungsverhältnis modellieren. Für jede Hydrationsstufe stellt sich bei einer relativen Luftfeuchte zwischen 10% und 50% ein charakteristischer Schichtflächenabstand der Silikatschichten durch Quellung ein. Welche Hydrationsstufe sich einstellt, hängt hierbei von der Wertigkeit des Zwischenschichtkations ab.

Am Beispiel von SWy-2 wurden mit NEWMOD-FOR-WINDOWS Wechsellagerungen verschiedener Hydrationsstufen zwischen 100% und 0% 1-H_2O Wasserschichten in Schritten von 10% mit einer Reichweite von 0 (zufällige Wechsellagerung ohne Ordnung) modelliert und anhand der berechneten Diagramme jeweils d-Wert und Halbwertsbreite der Smektit 001-Reflexe bestimmt. Die Gegenüberstellung von d-Werten und Halbwertsbreiten von modellierten und real gemessenen Proben sollte Aufschluss über die Qualität des Kationenaustauschs von Na^+ bzw. K^+ gegen Ca^{2+} bei dem Wyoming-Montmorillonit SWy-2 geben.

Hierbei wurde speziell geprüft, ob und wie eine mögliche Aggregatbildung den Austausch der Kationen behindert, bzw., ob die vorherige Behandlung mit Salzlösung einen Kollaps quellfähiger Schichten wie von Bauer *et al.* (2001) beschrieben, verursacht hat. Hierfür wurden einmal die Werte von Proben in das Modell geplottet, welche nicht mit Ultraschall dispergiert wurden und die Werte von Proben, welche nach Zugabe der $CaCl_2$-Austauschlösung mit Ultraschall dispergiert wurden, um Aggregate zu zerstören.

Wäre es zu einem Kollaps quellfähiger Schichten gekommen, sollten sich Werte für Wechsellagerungen verschiedener Hydrationsstufen ergeben, und zwar unabhängig von einer zusätzlichen Ultraschallbehandlung. Wird der Kationenaustausch durch Aggregatbildung behindert, ist jedoch reversibel, so sollten sich für die unterschiedlichen Behandlungsmethoden unterschiedliche Muster ergeben. Hat auch Aggregatbildung keinen Einfluss auf den Austausch, so wäre in allen Fällen die Einstellung einer 2-H_2O Hydrationsstufe durch homoionische Belegung mit Ca^{2+} zu erwarten.

5.4.9 Quantitative Bestimmung der Kationenaustauschkapazität

Als Kationenaustauschkapazität wird die Anzahl aller austauschbaren Kationen des untersuchten Tonmaterials bezeichnet. Dies beinhaltet locker gebundene Kationen im Zwischenschichtraum der Silikate, an der Oberfläche und solche an den Partikelkanten. Letztere ist allerdings vom pH der Lösung abhängig, da nur im basischen Milieu die Kanten negativ geladen sind und dann Kationen sorbieren können (Lagaly, 1993a). Die KAK kann mit Änderungen des pH variieren.

Die Bestimmung der KAK beruht auf der hohen Affinität von Schichtsilikaten für kationische organische Komplexe, welche in der Regel alle locker gebundenen Kationen ersetzen. Gemessen wird die Konzentrationsdifferenz dieser Komplexe in der Austauschlösung vor und nach dem Kationentausch. Die KAK wird meist in meq/100g angegeben (m Äquivalent je 100 Gramm Material). Als Austauschkomplexe eignen sich Methylenblau (Kahr & Madsen, 1995), Silber Thiourea (Dohrmann & Echle, 1994) sowie Cu(II)-Triethylentetramin (Meier & Kahr, 1999).

Bestimmung der KAK mit Hilfe von Kupfer-Triethylentetramin

Die Bestimmung der KAK mit Hilfe von Cu(II)-Triethylentetramin ist eine schnelle und einfache Methode, da die Konzentrationsdifferenz des Komplexes in der Lösung vor und nach dem Kationenaustausch direkt auf photometrischen Wege gemessen werden kann (Meier & Kahr, 1999). Cu(II)-Triethylentetramin bildet einen blauvioletten Komplex, für welchen Smektite eine hohe Affinität besitzen und dessen maximale Absorption nicht durch Kationen oder Anionen in geringer Salzkonzentration beeinträchtigt wird (Cheng, 1962). Eine detaillierte Beschreibung der Methode sowie die Herstellung der Cu(II)-Triethylentetramin Lösung ist in Meier & Kahr (1999) zu finden (Abb. 5-6).

Analyse mittels UV-VIS

Mit UV-VIS wurde die Lichtextinktion der Austauschlösungen im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 750 nm gegen klares H_2O (bidest.) als blank gemessen. Die maximale Extinktion wurde anschließend für die Berechnung der KAK eingesetzt. Zuvor wurde die Cu(II)-Triethylentetramin Stammlösung je einmal im Verhältnis 1:2, 1:5, 1:10 und 1:100 verdünnt, um eine Eichkurve zu messen (Eichkurve im Anhang dagestellt). Das Verdünnungsverhältnis der Austauschlösungen betrug 1:5.

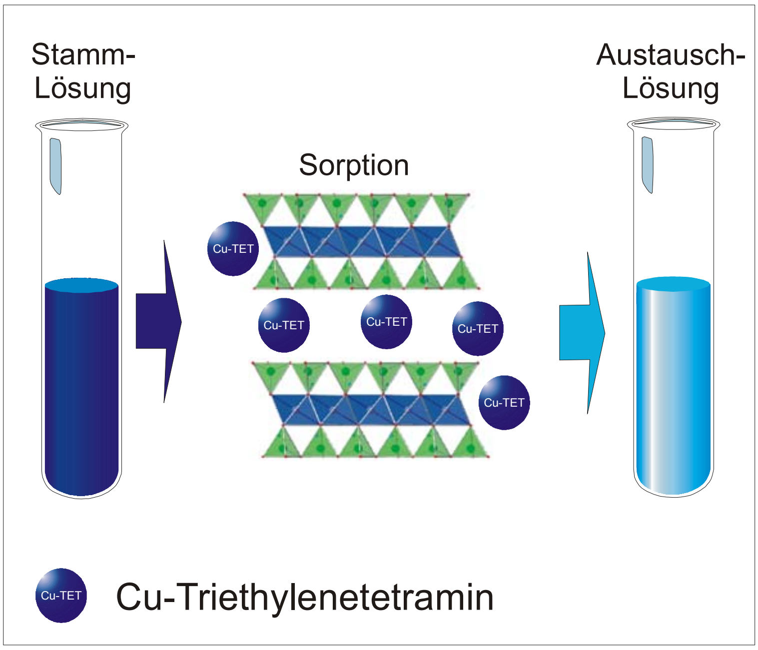


Abb. 5-6: Funktionsprinzip der KAK- Bestimmung mit Hilfe des Cu-Triethylentetramin-Komplexes nach Meyer & Kahr (1999).

5.4.10 Schichtladung und Schichtladungsverteilung

Die Schichtladung ist eine der wichtigsten Eigenschaften von 2:1 Schichtsilikaten (Lagaly & Weiss, 1970, 1971; Lagaly, 1993b). Kationenaustauschvermögen, Sorption von Kationen, Wasser und organischen Verbindungen sowie Wechselwirkungen mit anderen Mineralphasen und Alterationsprozesse dieser Minerale stehen in sehr engem Zusammenhang mit der Schichtladung. Die Bestimmung der Schichtladung bietet nicht nur die Möglichkeit, diese Minerale zu charakterisieren, sondern auch Alterationsprozesse zu verfolgen. Dies ist gerade bei der Entsorgung radioaktiver Abfälle von besonderem Interesse, wo Smektite als Versatzmaterial zum Einsatz kommen sollen und deren Stabilität unter dem Einfluss der im Endlager herrschenden Umgebungsbedingungen untersucht werden soll. Oft reichen standard- Untersuchungsmethoden wie Röntgendiffraktometrie nicht aus, um mikrostrukturelle bzw. mikrochemische Änderungen innerhalb der Kristallstruktur dieser Minerale festzustellen. Da sich die Schichtladung auf die permanenten Ladungsdefizite auf den Schichtflächen

der Minerale, verursacht durch die Art der Kationenbelegung der Tetraeder- und Oktaederzentren, bezieht, können durch den Vergleich von Kationenaustauschkapazität und Schichtladung solche Prozesse innerhalb der Kristallstruktur lokalisiert werden.

Die Alkylammonium-Methode nach Lagaly & Weiss (1971)

Auch diese Methode beruht auf dem Austausch von Zwischenschichtkationen gegen organische Moleküle. In diesem Fall werden kationische Tenside, genauer Alkylammonium-Moleküle, eingesetzt, da deren Größe relativ genau bekannt ist und welche basisflächenparallele Lagen bilden. Dabei ist es eine Funktion des Platzangebotes im Zwischenschichtraum der Silikatpartikel und des Platzbedarfs der Alkylammonium-Moleküle, ob die Tensidmoleküle eine Monoschicht, eine Doppelschicht oder eine Pseudo-Dreifachschicht ausbilden und sich hierdurch der Schichtabstand zwischen den Silikatschichten vergrößert. (Abb. 5-7)

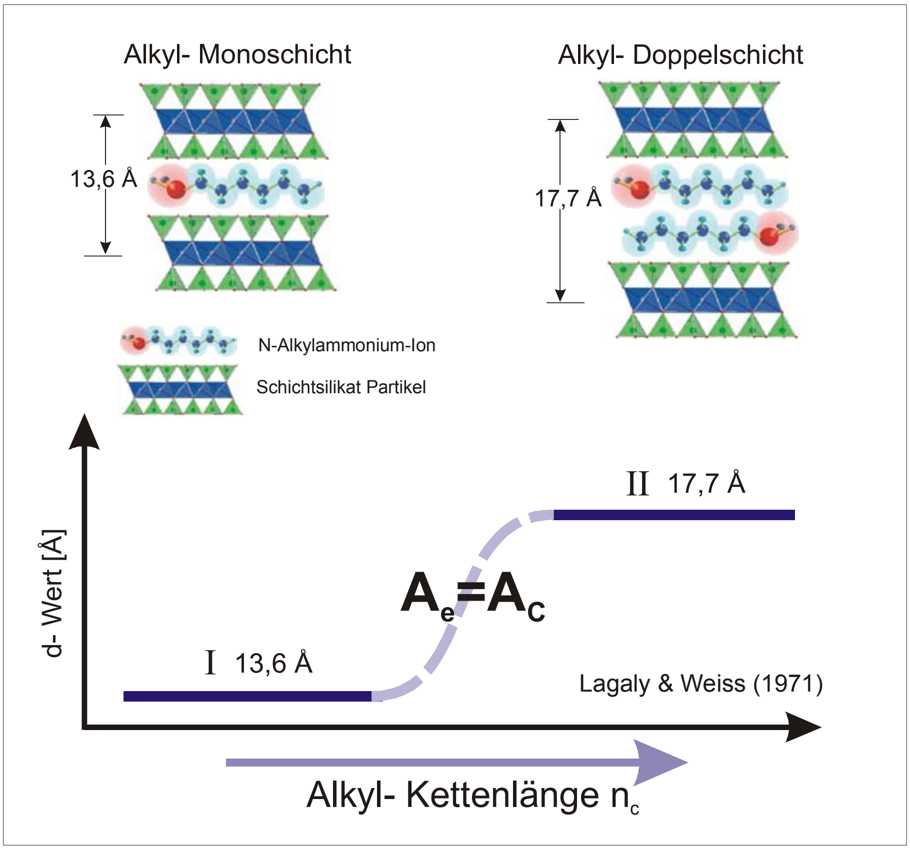


Abb. 5-7: Funktionsprinzip der Alkylammonium-Methode nach Lagaly & Weiss (1971): Schichtaufweitung durch Überlappung der Alkylammonium-Moleküle.

Da das Platzangebot (A_e) im Schichtzwischenraum durch die Dichte der negativen Überschussladungen vorgegeben ist und der Platzbedarf (A_C) durch die Größe der Alkylammonium-Moleküle, kann aus diesem Zusammenhang die Ladungsdichte berechnet werden. Der Platzbedarf A_C der Alkylammonium-Moleküle errechnet sich hierbei wie folgt:

$$A_C = 1{,}27 \cdot 4{,}5 n_C + 14 \text{ [Å}^2\text{]} \tag{5.4}$$

wobei n_C der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkyl-Kette entspricht. Der Summand 14 ergibt sich aus der Fläche, welche die NH^{3+}-Gruppe in Anspruch nimmt. Bezogen auf die Größe der halben Einheitszelle des Tonmineralpartikels errechnet sich das Platzangebot A_e nach der Formel:

$$A_e = \frac{a \cdot b}{2} \tag{5.5}$$

wobei a und b die Einheitszellenparameter darstellen. Sind die Tensidmoleküle im Schichtzwischenraum dicht gepackt, ergibt sich:

$$A_e = A_C \tag{5.6}$$

und die Ladungsdichte lässt sich nach folgender Formel berechnen, wobei (I) eine Alkyl-Monoschicht repräsentiert:

$$\xi = \frac{A_e}{A_C} = \frac{\frac{a \cdot b}{2}}{5{,}67 \cdot n_C(I) + 14} \tag{5.7}$$

Entsprechend gilt für den Übergang von einer Doppel (II)- in eine Pseudo-Dreifachschicht (III):

$$\xi = \frac{A_e}{2A_C} = \frac{a \cdot b}{5{,}67 \cdot n_C(II) + 14} \tag{5.8}$$

Demnach gilt also festzustellen, bei welcher Alkyl-Kettenlänge dieser Übergang von einer Mono- in eine Doppelschicht, bzw. einer Doppelschicht in eine Pseudo-Dreifachschicht stattfindet. Diese Schichtaufweitung der Silikatpartikel wird mit Hilfe der Röntgendiffraktometrieanalyse der Proben durchgeführt, welche zuvor mit Alkylammonium-Molekülen verschiedener Kettenlängen behandelt wurden. Mathematisch ergibt sich aus dem Schichtabstand unbehandelter, vollkommen dehydrierter 2:1 Schichtsilikate zuzüglich der Tensidmoleküle bei Ausbildung einer Monoschicht ein basaler Schichtabstand von 13,6 Å und 17,7 Å für eine Doppelschicht. Theoretisch findet dieser Übergang sprunghaft statt, so dass sich für die entsprechende Kettenlänge, bei der dieser Übergang stattfindet, eine korrespondierende Schichtladung ergibt (Abb. 5-7).

„Peak migration“, Schichtladungsverteilung und Korngrößenkorrektur

In der Praxis wird jedoch häufig beobachtet, dass sich die Aufweitung der Schichten über mehrere Alkyl-Kettenlängen hinweg zieht. Dies ist auf die inhomogene Verteilung der Ladungsdichte innerhalb der Probe bzw. auch innerhalb einzelner Kristallstapel zurückzuführen. Folglich ergibt sich hierdurch eine zufällige Wechsellagerung von niedriger und höher geladenen Schichten. Geht man davon aus, dass bei 13,6 Å nur Alkyl-Monoschichten ausgebildet sind und bei 17,7 Å nur Doppelschichten, bedeutet dies, dass bei einem Schichtabstand zwischen diesen beiden Werten nur ein prozentualer Anteil an Doppelschichten ausgebildet ist.

Erfahrungsgemäß besteht zwischen dem basalen Schichtabstand (d-Wert) für entsprechende Alkyl-Kettenlängen und dem Doppelschichtanteil kein linearer Zusammenhang. Grundlage für diese Peakwanderung sind Röntgeninterferenzeffekte, welche durch zufällige Wechsellagerung von Silikatpartikeln mit unterschiedlichen Schichtabständen sowie durch material- und gerätespezifische Parameter hervorgerufen werden. Stützdaten für diese sog. „peak migration curve“, welche den Zusammenhang zwischen der Zunahme der basalen 001-Reflexe der Silikatpartikel und dem Doppelschichtanteil (Verhältnis von 17,7 Å zu 13,6 Å-Schichten) beschreibt, sind Lagaly (1994) entnommen und gehen ebenfalls in die Berechnung der Schichtladungsverteilung ein (Abb. 5-8). Details zur Berechnung der „peak migration curve“ sind MacEwan (1956), MacEwan (1958), MacEwan and Ruiz Amil (1959) und MacEwan *et al.* (1961) zu entnehmen.

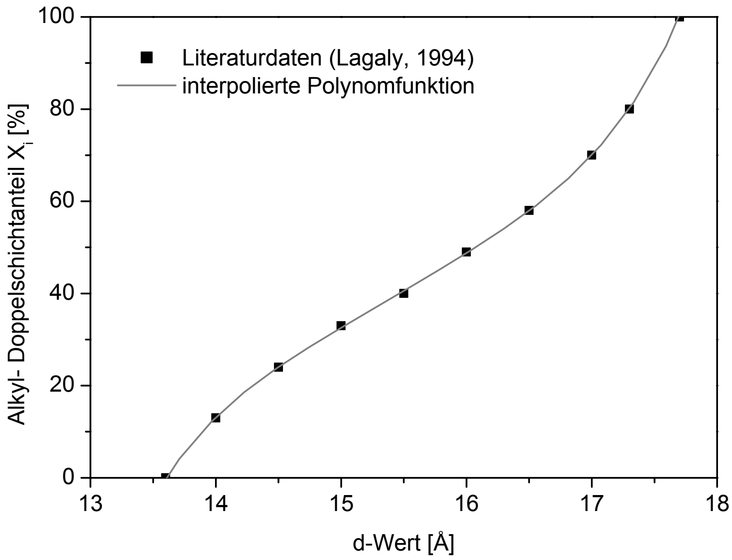


Abb. 5-8: „Peak-migration-curve“: Zusammenhang zwischen Doppelschichtanteil und basalem Schichtabstand.

Zudem ist es erforderlich, neben der durchschnittliche Ladungsdichte auch die Ladungsverteilung der Probe in Form eines Histogramms darzustellen. Angegeben wird hierbei die pro-

zentuale Häufigkeit, mit der eine diskrete Schichtladung in einer Probe anzutreffen ist (Abb. 5-9).

Unter dem Gesichtspunkt, dass manche Schichtsilikatpartikel sehr klein sind, allen voran die der Smektite, muss man berücksichtigen, dass die Platznahme der Tensidmoleküle rechnerisch nicht mehr mit dem Platzangebot im Schichtzwischenraum beim Übergang von einer Mono- zu einer Doppelschicht übereinstimmt. Geht man davon aus, dass im Randbereich der Partikel die negativen Enden der kettenförmigen Tensidmoleküle nicht in den Schichtzwischenraum hinein gerichtet sind, sondern heraus, bedeutet dies, dass die wirkliche Anzahl der negativen Ladungen je Formeleinheit geringfügig höher ist als die berechnete. Je kleiner die Partikel sind, desto größer wird das Verhältnis von Umfang zu Fläche des Partikels. Entsprechend steigt auch der relative Anteil der randständigen Moleküle, also der Moleküle, welche in der Berechnung eigentlich nicht mehr als Ganzes berücksichtigt werden dürfen. Dieser „Fehler“ fällt jedoch wiederum nur bei langen Alkyl-Ketten ins Gewicht.

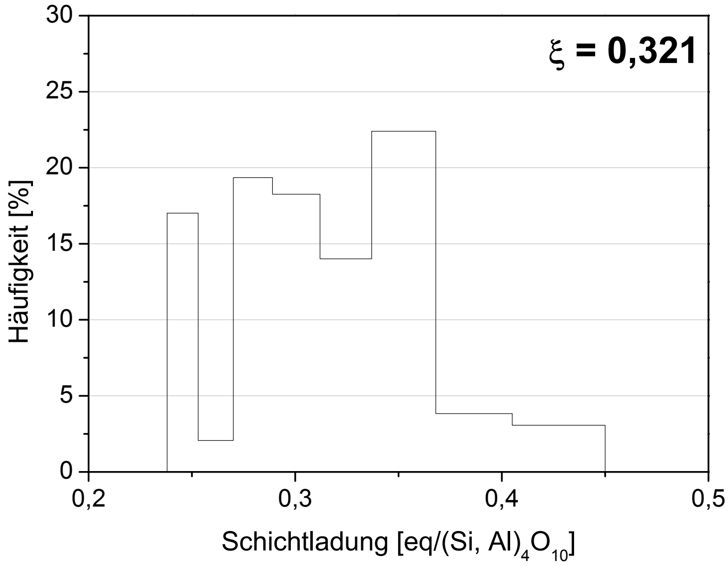


Abb. 5-9: Darstellung der Schichtladungsverteilung als Histogramm. (Beispiel: IBECO)

Im Laufe der Jahre, in denen die Alkylammonium-Methode Anwendung fand, wurden zahlreiche Vorschläge zur Korrektur dieses Korngrößeneffektes veröffentlicht (Lagaly & Weiss, 1971; Lagaly *et al.*, 1976; Stul & Mortier, 1974; Häusler & Stanjek, 1988; Laird *et al.,* 1989; Lagaly, 1994; Laird, 1994). Grundlage dieser mathematischen Korrekturvorschläge bildet meist die Bestimmung der Anzahl der randständigen Moleküle aus deren Größe und dem Umfang der Silikatpartikel einer bestimmten Korngrößenfraktion unter der vereinfachten Annahme, diese seien rund. Um eine exakte Korrektur durchführen zu können, müsste das Verhältnis von Umfang zu Fläche der Silikatpartikel genau bekannt sein, für jede Korngrößenfraktion der Probe müsste die Methode getrennt angewendet werden und für jede Kombination von Korngrößenfraktion und Kettenlänge müsste eine individuelle Korrektur durch-

geführt werden. Die große Anzahl der hierfür zutreffenden Annahmen macht eine genaue Korrektur unmöglich. Zur Korngrößen-Korrektur findet daher meist der Vorschlag von Lagaly & Weiss (1971) Anwendung, welcher versucht, sich den zahlreichen Faktoren sinnvoll anzunähern:

$$A_C = 5{,}67 \cdot n_C + 9 \tag{5.9}$$

Analyse mittels RDA

Zur Bestimmung der Schichtladung und Schichtladungsverteilung wurden die Präparate zwischen 3° und 12° 2θ in Schrittweiten von 0,02° Δ2θ für 3s je Schritt mit einem Siemens D500 Diffraktometer gemessen. Angaben zu den maschinellen und Messparametern sind dem Anhang zu entnehmen. Nach der Messung wurde das Röntgenprofil jeder Probe auf den 001 Peak des internen Talk- Standards geeicht und die Peaklage des 001 Alkylammonium-Smektit Peaks mittels Peak-fitting bestimmt. Als Referenz für die Eichung wurde der JCPDS Standard Nr. 19-0770 (Talc-2M) (JCPDS, 1974) verwendet, da die Messung einer Pulverprobe des verwendeten Talks die beste Übereinstimmung mit diesem Talk- Standard der Datenbank ergab.

Das Programm XCharge zur Berechnung der Schichtladung und Schichtladungsverteilung

Die Berechnung der Schichtladung sowie Schichtladungsverteilung erfolgte nach Eingabe der gemessenen und geeichten d-Werte mit Hilfe des Computerprogramms *XCharge* (Hofmann *et al.*, 2002). Die Berechnung der Schichtladung erfolgte nach der Methode von Lagaly & Weiss (1971) und die der Schichtladungsverteilung nach Lagaly & Weiss (1975) und Lagaly (1991, 1994). Das Programm übernimmt alle erforderlichen Berechnungsschritte nach vorheriger Wahl der Einheitszellenparameter und Korngrößenkorrektur. Da die gemessenen Proben fast ausschließlich aus Montmorillonit bestehen, wurde als Einheitszellenparameter „dioktaedrisch" gewählt und die Ergebnisse wurden mit der von Lagaly vorgeschlagenen Näherung zur Korngrößenkorrektur durchgeführt (Lagaly, 1996). Eine detaillierte Beschreibung des Programms sowie eine übersichtliche Einführung in die Methodik ist in der dem Anhang beigefügten Veröffentlichung von Hofmann *et al.* (2002) zu finden.

ZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS

Dieses Kapitel beinhaltet eine detaillierte Beschreibung der Experimente sowie eine Einführung in die angewendeten Untersuchungsmethoden zur Analyse der Kristall- und Lösungschemie sowie der Mikrostruktur der Smektite und akzessorischer Mineralphasen. Besondere Schwerpunkte bilden hierbei die Röntgendiffraktometrieanalyse, die quantitative Bestimmung der Kationenaustauschkapazität und der Schichtladung der Smektite. Mit Hilfe der Computerprogramme MUDMASTER und NEWMOD können Änderungen der Mikrostruktur (Kristallitgröße) verfolgt und Röntgenprofile von Smektiten mit unterschiedlicher Kationenbelegung zum Vergleich mit real gemessenen Profilen modelliert werden.

6 Kurzzeit-Stabilität von Smektit unter Laborbedingungen

6.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

6.1.1 Chemie der Ausgangslösungen

Für die Untersuchungen an IBECO und TIXITON wurde aus Reinstchemikalien nach der Anleitung des HAW-Arbeitskreises (= High Active Waste) (Kinzler & Loida, 2001) eine Q-Lösung hergestellt. In Tabelle 6-1 ist die chemische Zusammensetzung der Q-Lösung bei 65°C und deren klarer Überstand bei Raumtemperatur aufgelistet. Eine Anleitung zur Herstellung der hier verwendeten Lösung ist im Anhang zu finden.

Während von Na^+, Mg^{2+}, SO_4^{2-} und Cl^- nahezu in gleicher Konzentration in beiden Lösungen vorliegen, ist die Konzentration von K^+ um mehr als die Hälfte reduziert. Dennoch dominiert Mg^{2+} mit rund 4,4 mol·l^{-1}. Der korrigierte Anfangs-pH der Q-Lösung betrug 6.6. Für die Untersuchungen des Na-Montmorillonits SWy-2 wurden ebenfalls mit Reinstchemikalien je eine 1M NaCl und eine KCl-Lösung hergestellt. Die pH-Werte der Lösungen betrugen unmittelbar nach der Herstellung und vor Einsatz 5,9 (KCl) und 6,3 (NaCl). Eine Korrektur des pH war bei der Konzentration von 1 mol·l^{-1} nicht erforderlich, da der Korrekturwert von ΔpH < 0,1 innerhalb der Messgenauigkeit liegt.

Tabelle 6-1: Chemische Zusammensetzung der Gleichgewichts-Q-Lösung (Salze im Gleichgewicht bei 65°C) und deren klarer Überstand bei Raumtemperatur. Lösungschemie wurde durch die Analytische Abteilung des INE, FZK bestimmt.

	Gleichgewichtssalzlösung am Punkt Q [mol·l^{-1}]	**In den Experimenten eingesetzte Q-Lösung [mol·l^{-1}]**
Na^+	0,38	0,43
K^+	0,97	0,4
Mg^{2+}	4,47	4,42
SO_4^{2-}	0,18	0,21
Cl^-	9,93	9,6
pH	-	6,6

6.1.2 Charakterisierung der Bentonite

Optische Charakterisierung mit REM

Die REM-Aufnahme einer Probe des IBECO-Bentonits (Abb. 6-1) zeigt unterschiedlich große, unregelmäßig geformte Flocken und Klumpen von Montmorillonit-Partikeln, welche mit Hilfe von REM-EDX identifiziert wurden. Die erkennbare Größe der Körner bzw. Klumpen schwankt zwischen 1 µm und etwa 10 µm. Akzessorische Mineralphasen wie Calcit bzw. Kaolinit oder Feldspat sind im Bildausschnitt nicht zu erkennen. Die weitere Vergrößerung einzelner Partikel ergab keine Hinweise auf Bildung von Aggregaten durch Flächen-Kanten bzw. Flächen-Flächen-Kontakte, wie sie, etwa bei der Aktivierung des Materials durch Salzlösung verursacht, bereits von Lagaly (1993b) beschrieben wurde. Die Anordnung der Partikel, sowie deren unregelmäßige Form und Größenverteilung auf dem Präparat scheint zufällig und locker verteilt und nicht durch elektrostatische bzw. elektrochemische Wechselwirkungen zwischen den Teilchen beeinflusst, sondern vielmehr durch mechanische Zerkleinerung verursacht zu sein. TIXOTON und SWy-2 (nicht abgebildet) zeigen weder in der Form der Partikel wesentliche Unterschiede, noch in der Korngröße und Korngrößenverteilung.

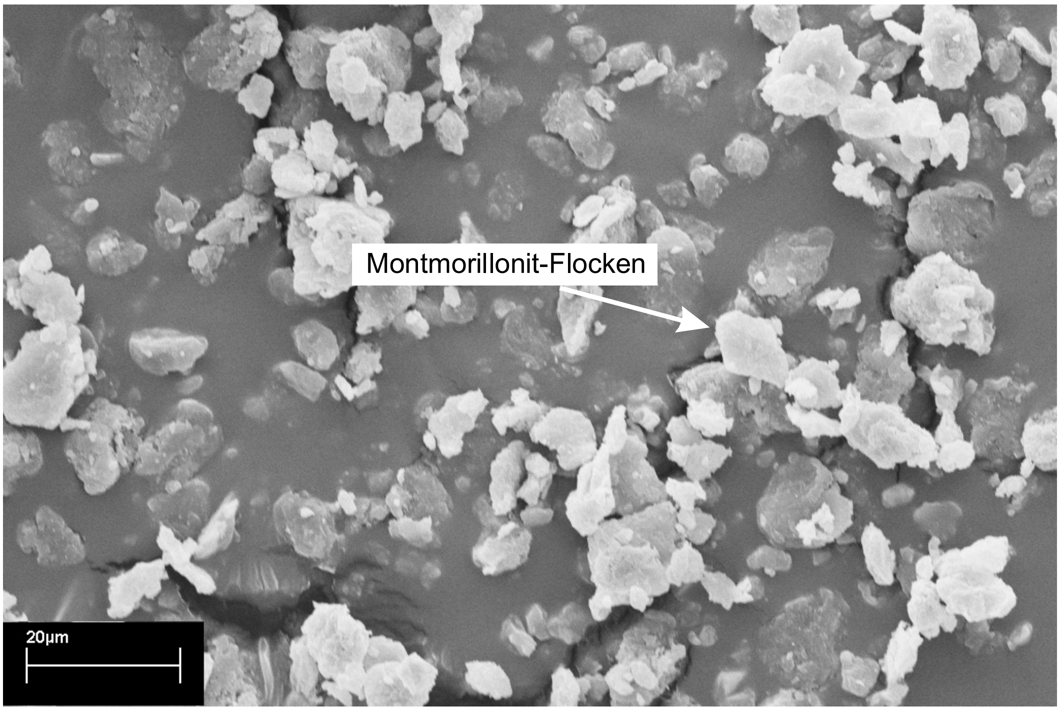


Abb. 6-1: REM-Aufnahme des trockenen IBECO-Pulvers (wie geliefert).

Mineralogie und Feststoffchemie

Die Mineralogische Zusammensetzung der Bentonite IBECO, TIXOTON und SWy-2 ist wie von den Herstellern angegeben in Tabelle 6-2 gezeigt.

Tabelle 6-2: Mineralogische Zusammensetzung der Bentonite IBECO, TIXOTON und SWy-2 (Gesamtfraktion) nach Herstellerangaben.

	TIXOTON	IBECO	SWy-2
Montmorillonit	> 80%	> 80%	75%
Glimmer	1 – 2%	< 3%	
Calcit	1%	8 – 12%	
Feldspat	5 – 6%	< 3%	16%
Quarz	8 – 9%		8%
andere		2%	1%

RDA der Gesamtfraktion

In RDA Untersuchungen von Pulverpräparaten der Bentonite konnten die als Glimmer angegebenen Mineralphasen als Illit/Muskovit (I/M), Muskovit bzw. Biotit (Bt) mit Hilfe der „Powder Diffraction File"-Datenbank (JCPDS, 1980, 1984) identifiziert werden. Die PDF Standard-Codes der identifizierten Mineralphasen sind dem Anhang zu entnehmen.

Während der Feldspat bei IBECO aus Plagioklas (Albit = Ab) besteht, konnte bei TIXOTON Kalifeldspat (Kfsp) nachgewiesen werden (Abb. 6-2). IBECO enthält eine beachtliche Menge Calcit (Cal), einen geringen Anteil Quarz (Qz) und untergeordnet etwas Hornblende (Hbl). TIXOTON enthält entgegen der Herstellerangaben mehr Glimmer (Gm) (Muskovit (Mus) bzw. Biotit (Bt)) als IBECO, was jedoch auf Inhomogenitäten innerhalb der Proben zurückgeführt werden kann.

SWy-2 enthält neben Na-Montmorillonit als Hauptbestandteil noch Quarz, Glimmer sowie geringe Mengen Albit (Ab) und etwas Calcit. Laut Chipera & Bish (2001) enthält SWy-2 geringe Mengen Gips, was jedoch an Hand der hier durchgeführten RDA nicht eindeutig belegt werden konnte. Die RDA-Profile mit der Phasenidentifikation mit Hilfe der JCPDS-Datenbank sind im Anhang zu finden.

RDA der Fraktion <2μm im Texturpräparat

Die Untersuchung der Tonmineralfraktion im Texturpräparat zeigte bei IBECO keinen Reflex bei 10 Å, was darauf hindeutet, dass dieses Schichtsilikat nicht in der Tonfraktion vorliegt. In Frage kommen Muskovit bzw. Biotit. Bei TIXOTON konnte im Texturpräparat ein geringer Anteil Chlorit an Hand eines charakteristischen Reflexes bei 4,7 Å (Chlorit 003) identifiziert werden (Abb. 6-3). Dies kann auch für die Verbreiterung der linken Peakflanke des 001-Reflexes verantwortlich sein.

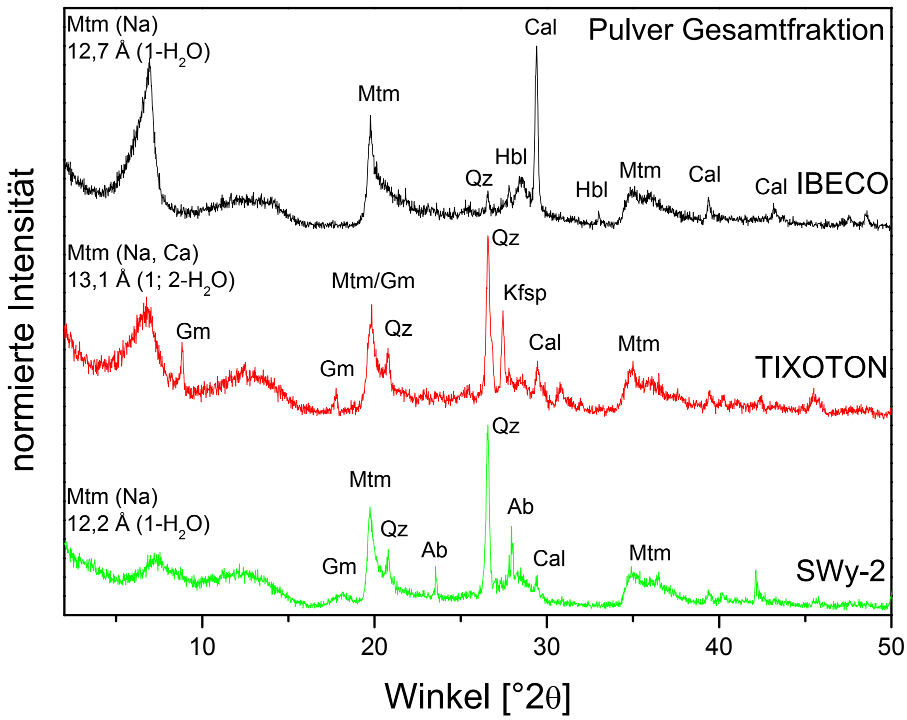


Abb. 6-2: RDA-Profile von Pulverpräparaten der Gesamtfraktionen von IBECO, TIXOTON und SWy-2. Mtm = Montmorillonit; Qz = Quarz; Ab = Albit; Cal = Calcit; Kfsp = Kalifeldspat; Hbl = Hornblende; Gm = Glimmer.

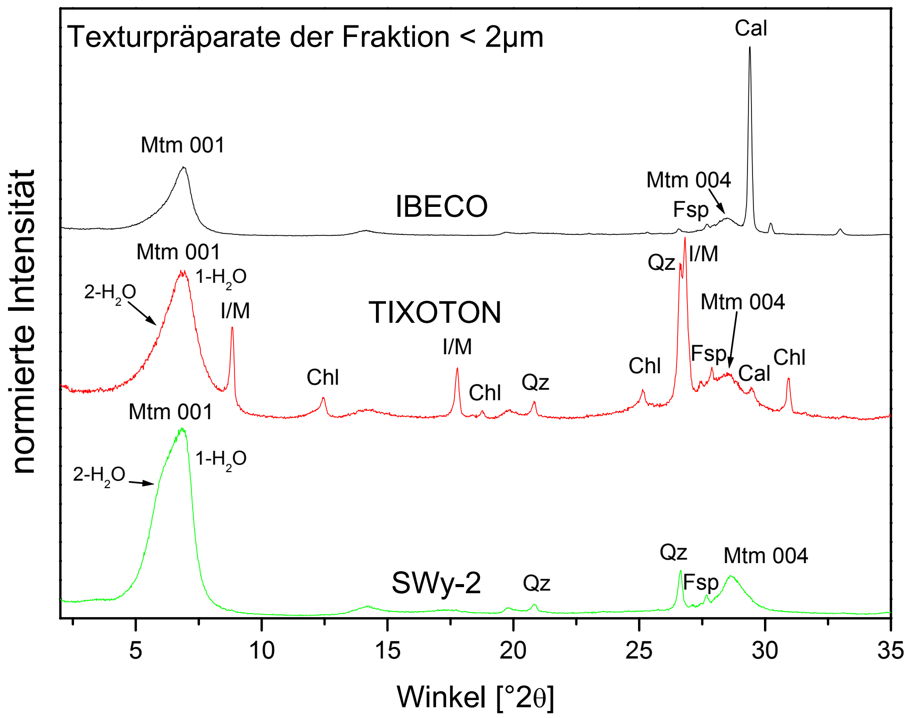


Abb. 6-3: RDA-Profile von Texturpräparaten der Fraktion < 2µm von IBECO, TIXOTON und SWy-2: Mtm = Montmorillonit; Qz = Quarz; Fsp = Feldspat; Cal = Calcit; I/M = Illit/Muskovit, Chl = Chlorit..

Im Texturpräparat zeigt das Röntgenprofil von SWy-2 eine deutliche Verbreiterung der linken Peakflanke des 001 Smektit-Reflexes. Die Dekomposition des Reflexes mit Hilfe der Peak-Fitting Software „Profile“ (Siemens) ergab 2 diskrete Reflexe, welche sich überlagern. Der Hauptreflex bei 12,7 Å repräsentiert die 1-H_2O Hydrationsstufe des vorwiegend mit Na belegten Montmorillonits. Ein Teil der Zwischenschichten muss jedoch mit einem 2-wertigen Kation wie Mg^{2+} oder Ca^{2+} belegt sein, was sich durch eine 2-H_2O Hydrationsstufe mit einem Schichtabstand von 14,9 Å äußert. Die Glycolisierung des Präparates ergab erwartungsgemäß eine Verschiebung des 001 Smektit-Hauptreflexes nach 17,1 Å. Die Verschiebung des Peaks durch Äthylenglycol ist zwar unabhängig von der Wertigkeit des Zwischenschichtkations (im Gegensatz zur Bildung von Hydrationsstufen mit Wasser), jedoch wird die Schichtaufweitung bzw. die Glycolsorption durch einen hohen K^+ Gehalt und durch eine hohe Schichtladung gehemmt (Brindley & Brown, 1980). Die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials weist zwar einen geringen K^+ Gehalt auf, jedoch wird der Vergleich mit glycolisierten Proben aller Ausgangsmaterialien nach Behandlung mit KCl-Lösung zeigen, ob während des Experiments K^+ fixiert, bzw. die Schichtladung erhöht wurde.

Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Bentonite IBECO und TIXOTON wurde zusätzlich mit Hilfe der RFA durch die analytische Abteilung des INE, FZK bestimmt. Die für den Wyoming-Montmorillonit SWy-2 angegebenen Werte sind aus Mermut & Cano, (2001) übernommen. In Tabelle 6-3 sind die prozentualen Anteile der Elementoxide aufgelistet.

Tabelle 6-3: Elementoxide der Bentonite TIXOTON und IBECO in Prozent, gemessen mit RFA. Zusammensetzung wurde durch die analytische Abteilung des INE, FZK gemessen. Die Werte für SWy-2 sind Mermut & Cano (2001) entnommen. Angegeben sind Elementoxide in Prozent.

	TIXOTON	**IBECO**	**SWy-2**
SiO_2	53.8	52.9	61,5
Al_2O_3	17.5	16.6	22,1
Fe_2O_3	5.1	4.6	4,4
MnO	0.1	0.1	-
CaO	3.7	6.1	1,2
MgO	3.9	3.0	2,9
K_2O	1.3	0.5	0,2
Na_2O	2.2	2.6	1,5
TiO_2	0.3	0.8	0,1
P_2O_5	0.1	0.1	-
SO_3	-	2.9	-
Glühverlust	12.0	9.8	5,8

Den höchsten SiO_2-Gehalt zeigt der Wyoming-Montmorillonit mit rund 61%, was durch den hohen Quarz- und Feldspatanteil erklärt werden kann. Während sich die Werte für Fe_2O_3, MnO, Na_2O sowie P_2O_5 nur unwesentlich unterscheiden, zeigen sich teils deutliche Abweichungen bei Al_2O_3, CaO, K_2O und SO_3. Während Al_2O_3 bei SWy-2 in Form von Albit vorliegt, führt TIXOTON die Tabelle bezüglich des K-Gehaltes mit 1.3% an, was durch die Anwesenheit von Kalifeldspat erklärt werden kann. Den höchsten Ca-Gehalt zeigt IBECO, welches in Calcit gebunden ist. Durch die Aktivierung von TIXOTON mit Ca^{2+} hat dieser Bentonit den zweithöchsten CaO-Gehalt. Da SWy-2 keine Ca- haltigen akzessorischen Mineralphasen enthält, ist davon auszugehen, dass hier Ca in den Schichtzwischenräumen als austauschbares Kation lokalisiert ist. Möglicherweise enthält IBECO geringen Mengen Pyrit, wodurch der Schwefelgehalt erklärt werden könnte. Allerdings konnte keine Mineralphase, welche SO_3 enthält durch RDA gefunden werden. Allerdings können eisenreiche Mineralphasen wegen ihres hohen Massenschwächungskoeffizienten mit Cu-Anoden kaum detektiert werden, sofern diese in nur geringer Menge vorliegen.

Weiterhin wurde die chemische Zusammensetzung der Bentonite IBECO und TIXOTON anhand von Mikrowellenaufschlüssen durch ICP-AES bestimmt. In Tabelle 6-4 sind die Elementkonzentrationen in g Metall (g Feststoff)$^{-1}$ der original-Bentonite angegeben. Für diese Bentonite wurden Vergleichsmessungen nach der Behandlung mit Q-Lösung durchgeführt.

Tabelle 6-4: Elementkonzentrationen der Bentonite TIXOTON und IBECO in g Metall (g Feststoff)$^{-1}$. Zusammensetzung wurde durch die analytische Abteilung des INE, FZK gemessen.

	TIXOTON	IBECO
Al	0.090	0.094
Ca	0.026	0.043
Mg	0.023	0.018
Na	0.016	0.019
Fe	0.036	0.033
K	0.011	0.004

Quellverhalten

Der Wasseraufnahmeversuch nach Enslin-Neff zeigt für die beiden Bentonit TIXOTON und IBECO unterschiedliches Quellverhalten während der Wasseraufnahme, jedoch nicht in der Kapazität. Bei TIXOTON war bereits nach 30 Minuten ein Plateau erreicht, wonach keine Wasseraufnahme mehr stattfand. Bei IBECO stellte sich dieser Sättigungszustand erst nach rund 200 Minuten ein (Abb. 6-4). TIXOTON nahm bei der Quellung 290% Wasser bezogen auf sein Eigengewicht auf und IBECO geringfügig mehr, nämlich 305% (Gew.). Bis zur Sättigung von TIXOTON nach 30 Minuten lief die Wasseraufnahme gleich schnell wie bei SWy-2 ab.

Bei SWy-2 zeigte sich ein ähnliches Quellverhalten wie bei IBECO. Die vollständige Sättigung des Materials stellte sich erwartungsgemäß langsam ein und war nach 400 Minuten abgeschlossen (Abb. 6-4). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das Bentonitpulver nur von unten mit Wasser in Kontakt kommt und nicht von allen Seiten. Sobald die erste dünne Smektitschicht im Kontakt mit der Glasfritte, über welche das Wasser aufgenommen wird, beginnt, ihr Volumen zu vergrößern, verringet sich dort auch die Permeabilität und die Fluidbewegung zum entfernteren, unbenetzten Material wird deutlich verringert. Während des Vorgangs nahm der Bentonit rund 610% (Gew.) Wasser auf und zeigt somit mit Abstand das größte Quellvermögen unter den 3 für die Untersuchungen verwendeten Bentoniten.

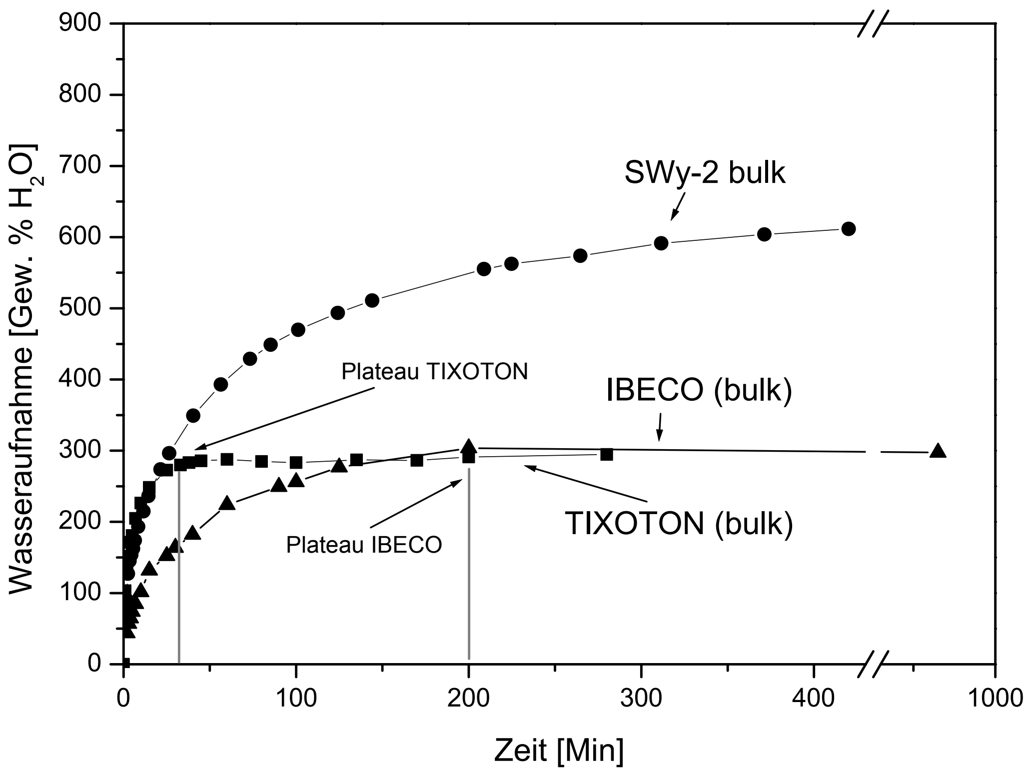


Abb. 6-4: Wasseraufnahme der Industriebentonite IBECO und TIXOTON sowie des Wyoming-Montmorillonits SWy-2. Die Kurven sind bezüglich der natürlichen Verdunstungsrate korrigiert.

Während die geringere Wasseraufnahmekapazität und schnelle Sättigung bei TIXOTON durch die Ca-Aktivierung begründet werden kann, bleibt diese Frage bei dem Na-aktivierten IBECO zunächst offen, obwohl die Belegung mit Na^{+} das Quellvermögen von Smektit generell begünstigen soll (Lagaly, 1993a; Störr, 1993). Ca^{2+}, welches während der Innerkristallinen Quellung 2 Wasserschichten bildet, sättigt jeweils zwei negative Überschussladungen innerhalb der Smektit-Zwischenschichten, möglicherweise je eine von zwei benachbarten

Partikeln. Hierdurch werden die Partikel stärker angezogen und die osmotische Quellung wird unterdrückt.

Da es sich sowohl bei IBECO als auch beim Wyoming-Montmorillonit SWy-2 um Na-Bentonite handelt und beide einen ähnlich hohen Montmorillonit-Gehalt von 75 – 80% aufweisen, sollten beide auch ein ähnliches Quellvermögen zeigen, was jedoch nicht der Fall ist. Dass unterschiedliche Partikelgrößen der Montmorillonit-Kristalle einen Einfluss auf die absolute Quellfähigkeit in Wasser haben, ist unwahrscheinlich, da im Falle größerer Partikel höchstens der zeitliche Verlauf der Wasseraufnahme verzögert wäre, nicht jedoch das Quellvolumen. Ebenso würde bei einer größeren aktiven Partikeloberfläche der Quellvorgang lediglich beschleunigt. Dagegen zeigen die Bentonite IBECO und TIXOTON trotz unterschiedlicher mineralogischer Zusammensetzung und industrieller Aktivierung ein ähnliches Quellvermögen. Ein möglicher Zusammenhang zwischen Quellvermögen und der industriellen Vorbehandlung wird in der Diskussion ausführlich besprochen.

Schichtladung und KAK

Die KAK, ermittelt mit Hilfe der Cu-Triethylentetramin-Methode nach Meier & Kahr (1999), ergab für die unbehandelten Ausgangsstoffe IBECO 82 meq/100g und TIXOTON 71 meq/100g. Die KAK des Wyoming-Montmorillonits SWy-2 wurde mit 78,5 meq/100g (σ_1=1,3) ermittelt. Der mit Hilfe der Cu-TET-Methode ermittelte Wert liegt geringfügig unter dem von Borden & Giese (2001) mit Hilfe der Ammonium-Elektroden-Methode ermittelten Wert von 85 meq/100g (σ_1=3). Somit weist TIXOTON die geringste KAK der drei untersuchten Ausgangmaterialien auf. Obwohl IBECO die höchste KAK besitzt, ist sie mit der von SWy-2 vergleichbar.

Die Schichtladung, ermittelt durch die Alkylammonium-Methode nach Lagaly & Weiss (1971) ergab für IBECO 0,33 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ und für TIXOTON 0,29 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$. Die Schichtladung des Wyoming-Montmorillonits liegt mit 0,28 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ gering unter dem durch Mermut & Lagaly (2001) im Rahmen der „Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays“-Projekts ermittelten Wert von 0,32 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$. Die Abweichung von rund 12% ist durch Inhomogenitäten im Probenmaterial und Abweichungen in der Probenvorbereitung bedingt, welche vor allem bei der Alkylammonium-Methode zahlreiche Schritte umfasst, als realistisch zu betrachten. Hier liegen die Werte für TIXOTON und SWy-2 nur gering auseinander, während die mittlere Schichtladung von IBECO annähernd dem durch Mermut & Lagaly ermittelten Wert für SWy-2 entspricht.

Die Schichtladungsverteilung von TIXOTON (Abb. 6-5 a) zeigt im Histogramm eine homogenere Verteilung als IBECO (Abb. 6-5 b). Die Schichtladungsverteilung von TIXOTON ist durch einen hohen Anteil niedrig geladener Schichten (0,22 – 0,34 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$) und einen geringen Anteil höher geladener Schichten (0,36 – 0,45 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$) charakterisiert (Abb. 6-5 a). IBECO zeigt hingegen 3 Maxima bei 0,24 – 0,25 (15%), 0,29 – 0,31 und 0,34 – 0,37 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ (je 26%) (Abb. 6-5 b). Die Intervalle sowie ein geringer Anteil höher geladener Schichten (0,37 – 0,45 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$) schwanken zwischen je 4 – 5%. Die Schichtladungsverteilung von SWy-2 (Abb. 6-5 c) zeigt im Histogramm 2 Maxima, eines zwischen 0,22 und

0,24 eq/(Si,Al)$_4$O$_{10}$ (21%) und eines zwischen 0,29 und 0,31 eq/(Si,Al)$_4$O$_{10}$ (19,5%) (Abb. 35). Die niedrigste berechnete Schichtladung beträgt 0,21 eq/(Si,Al)$_4$O$_{10}$ und die höchste 0,37 eq/(Si,Al)$_4$O$_{10}$. In Tabelle 6-5 sind Quellvermögen, KAK und Schichtladungswerte der drei für die Laborexperimente untersuchten Bentonite, IBECO, TIXOTON und SWy-2, nochmals im Überblick dargestellt.

Tabelle 6-5: Übersicht über Wasseraufnahme, KAK und Schichtladung der für die Experimente verwendeten Ausgangsmaterialien TIXOTON, IBECO und SWy-2.

	IBECO	TIXOTON	SWy-2
Wasseraufnahme (Gew.% H_2O)	305	290	610
KAK (meq/100g)	82	71	78,5
Schichtladung (eq/(Si,Al)$_4$O$_{10}$)	0,33	0,29	0,28

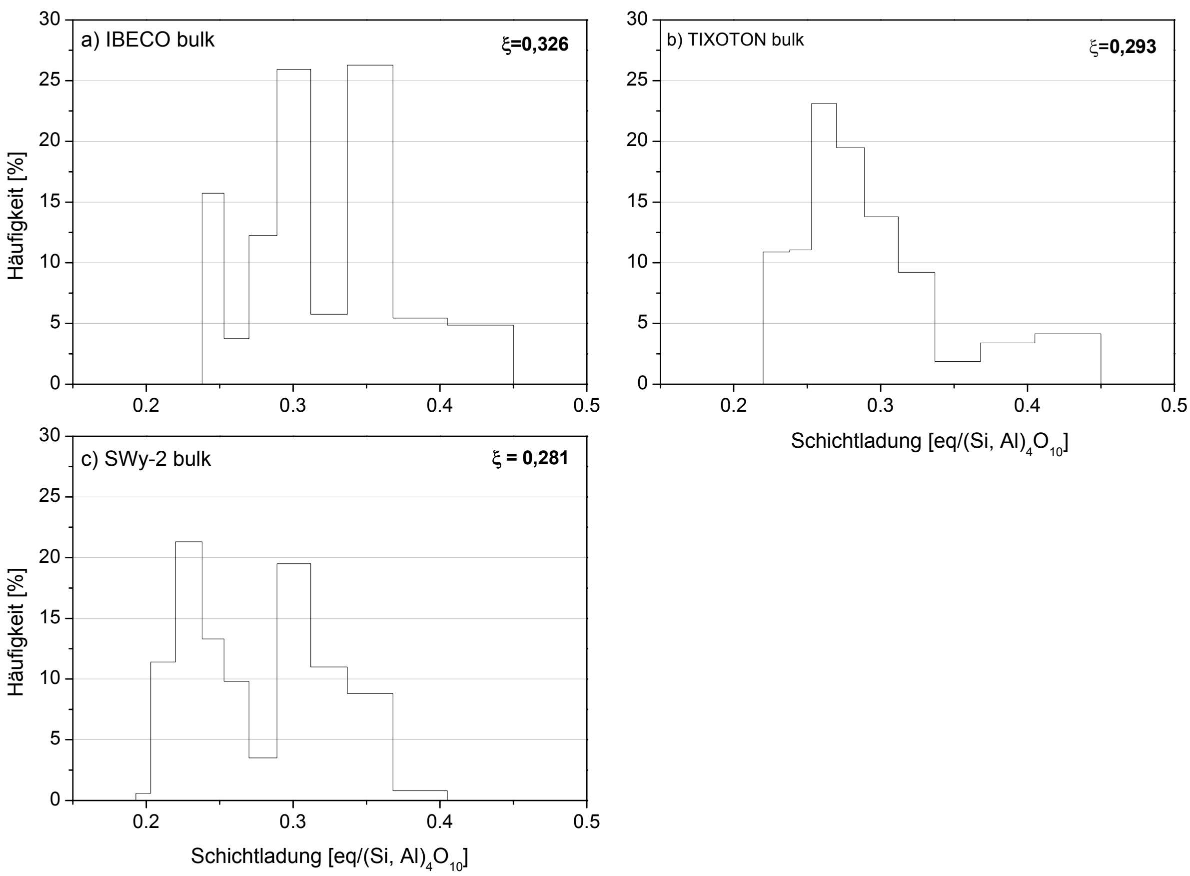


Abb. 6-5: Schichtladungsverteilung der Ausgangsmaterialien (a) IBECO, (b) TIXOTON und (c) SWy-2.

6.2 Zeitliche Entwicklung der Lösungs- und Feststoffchemie

6.2.1 Lösungschemie der Industriebentonite TIXOTON und IBECO

Abb. 6-6 a zeigt die zeitliche Entwicklung der Lösungschemie und des pH der Versuchsreihe mit IBECO in Q-Lösung. Der korrigierte pH steigt von einem Ausgangswert der frisch hergestellten Salzlösung innerhalb der ersten 3 Versuchstage in Kontakt mit dem Ton von 6,6 auf 7,4 an und bleibt auf diesem Niveau über die gesamte restliche Versuchsdauer von 150 Tagen hinweg stabil. Die pH Differenz entsprich einer H^+ Aktivität von $2{,}11 \times 10^{-7}$ $mol \cdot l^{-1}$. Ein vergleichbares Bild zeigt sich bei TIXOTON in Q-Lösung, wo der initiale pH von 6,6 auf 7,6 ansteigt und dann unverändert bleibt (Aktivitätsdifferenz $2{,}26 \times 10^{-7}$ $mol \cdot l^{-1}$ H^+) (Abb. 6-6 b). Der Anstieg des pH Wertes erfolgte erwartungsgemäß und ist auf eine bekannte Pufferreaktion der Smektite durch Sorption von Protonen zurückzuführen (Schwertmann & Niederbudde, 1993; Bauer *et al.*, 2001).

Im Vergleich zu ihren Ausgangskonzentrationen bleiben die Elementkonzentrationen von Na, K und Mg in den Lösungen beider Serien über den gesamten Versuchszeitraum von 150 Tagen unverändert. Dieses Verhalten war zu erwarten, da diese Elemente bereits in hoher Konzentration in den Ausgangslösungen vorlagen. Geringe Änderungen aufgrund von Zwischenschicht-Austauschreaktionen fallen daher nicht ins Gewicht. Geringe Unterschiede zwischen den Versuchsreihen mit IBECO und TIXOTON zeichnen sich in der Ca-Konzentration ab (Abb. 6-6 a, b). Zwar ist in beiden Fällen ein Anstieg der Ca-Konzentration innerhalb der ersten Versuchstage zu beobachten (bei TIXOTON von 0 auf 2.6×10^{-3} $mol \cdot l^{-1}$ innerhalb von 10 Tagen und bei IBECO von 0 auf $3{,}9 \times 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1}$ innerhalb von 3 Tagen), jedoch geht diese bei IBECO nach 40 Tagen um rund 40% zurück, bevor der Wert konstant bleibt. Bei TIXOTON hingegen ist bis zum Ende der Versuchsdauer von 150 Tagen ein weiterer Anstieg auf $3{,}8 \times 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1}$ zu beobachten. Während die Freisetzung von Ca bei TIXOTON auf den Austausch dieses Kations aus den Schichtzwischenräumen gegen Kationen aus der Lösung zurückzuführen ist, kann bei IBECO nur die Auflösung von akzessorischem Calcit (8 – 12% der Gesamtfraktion) verantwortlich sein, da die Zwischenschichten dieses Bentonits von vornherein homoionisch mit Na belegt waren.

Auch bei Al und Si ist eine geringe Zunahme der Konzentration in Lösung erkennbar (Abb. 6-7). Während die Al-Konzentration bei beiden Serien innerhalb der ersten 3 Versuchstage von 0 auf 7×10^{-6} $mol \cdot l^{-1}$ ansteigt, ist die Zunahme der Si-Konzentration bei IBECO geringfügig höher als bei TIXOTON. Bei IBECO steigt der Si-Gehalt in der Lösung von 0 auf $3{,}6 \times 10^{-5}$ $mol \cdot l^{-1}$ und bei TIXOTON von 0 auf $3{,}0 \times 10^{-6}$ $mol \cdot l^{-1}$ an. Nach den ersten Versuchstagen bleiben die Konzentrationen von Al und Si bei beiden Serien, abgesehen von geringen Schwankungen, nahezu konstant. Die Schwankungen bewegen sich innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm$ 5%, welcher für die Methode, verursacht durch Verdünnungs- und Messfehler, als realistisch betrachtet werden kann.

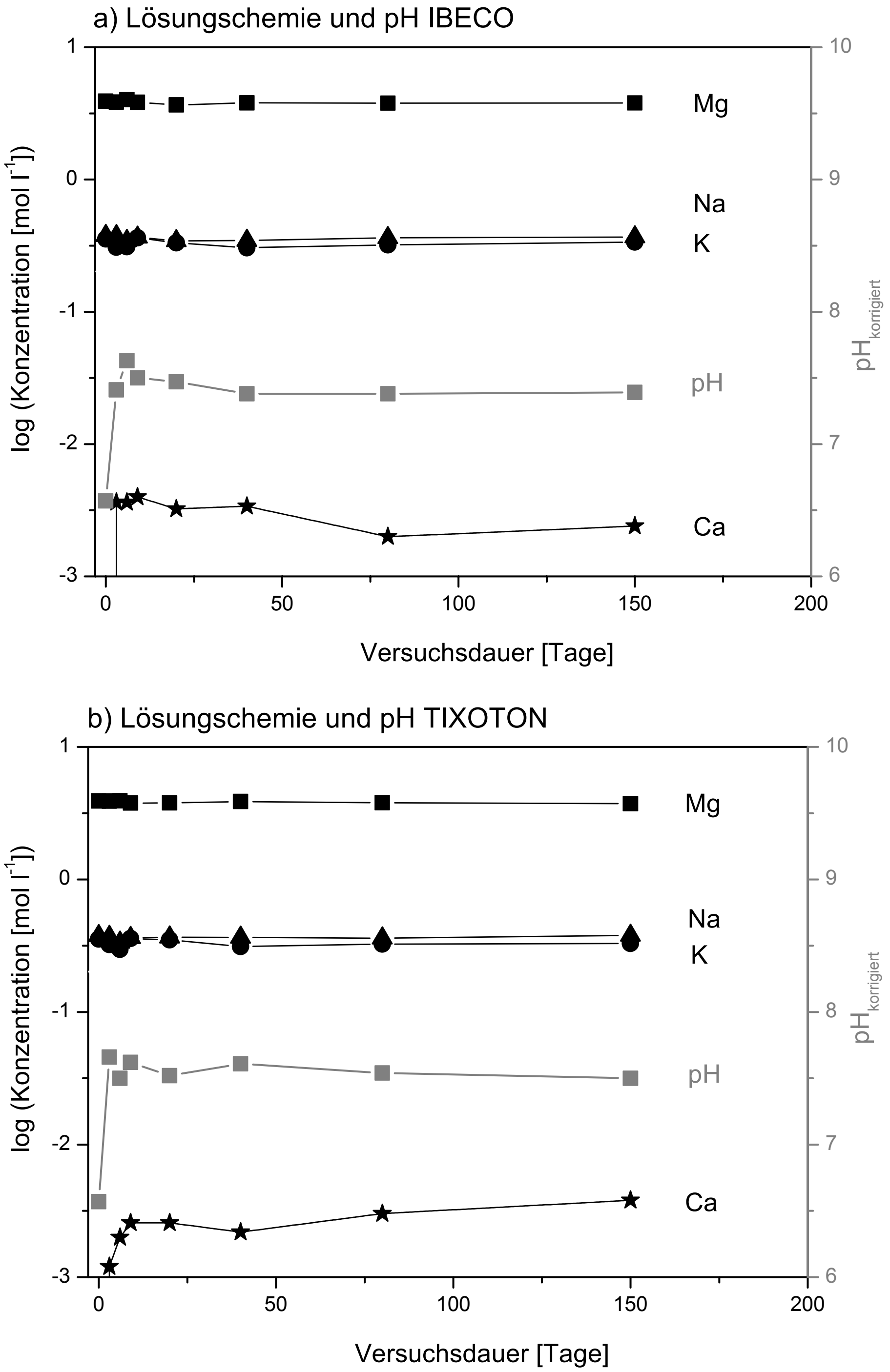


Abb. 6-6: Entwicklung der Lösungschemie sowie des pH der Q-Lösung von (a) IBECO und (b) TIXOTON: Mg, Na, K, Ca.

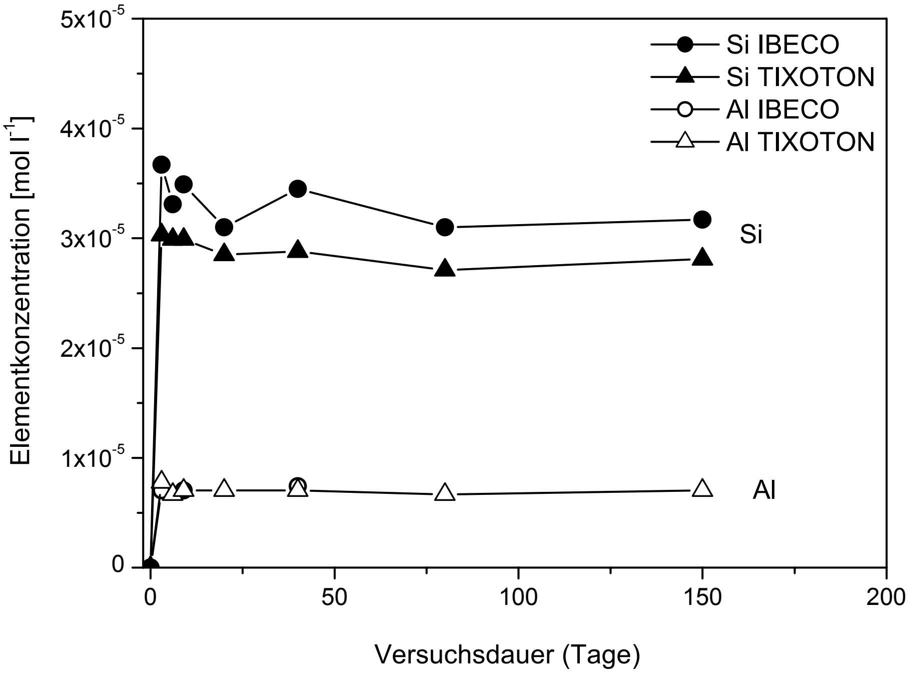


Abb. 6-7: Entwicklung der Al- und Si-Konzentration in Q-Lösung bei IBECO und TIXOTON.

Als Quelle für Al und Si kommt durchaus Montmorillonit in Betracht, jedoch sollten diese Elemente aufgrund der Vorgaben ihrer Verhältnisse durch die Kristallstruktur in einem stöchiometrischen Verhältnis von ~0,34 in Lösung gehen, wie von Metz & Ganor (1999) beschrieben wurde. Die berechneten Al/Si-Verhältnisse der beiden Serien betragen für IBECO 0,2 (0,01 σ_1) und für TIXOTON 0,24 (0,01 σ_1) und sind somit nicht stöchiometrisch für Montmorillonit.

6.2.2 Entwicklung der Lösungschemie des Wyoming-Montmorillonits SWy-2

Der pH der Lösungen steigt innerhalb des ersten Versuchstages in der KCl-Lösung von 6 auf 8,3 und in NaCl-Lösung von 6,3 auf 8,3 an und ändert sich innerhalb einer Versuchsdauer von 750 Tagen nicht mehr (Abb. 6-8 a, b). Während der Versuchszeit treten geringe Schwankungen von durchschnittlich 0,07 (σ_1, ermittelt aus je 2 Einzelmessungen) auf. Die Menge der während des ersten Versuchstages umgesetzten Protonen beträgt in NaCl $4{,}96 \times 10^{-7}$ mol·l^{-1} und in KCl rund doppelt so viel, nämlich $9{,}95 \times 10^{-7}$ mol·l^{-1}.

In den Salzlösungen ist keine Änderung der Konzentration gleichartiger Kationen innerhalb einer Versuchsdauer von 280 Tagen feststellbar (K^+ in KCl und Na^+ in NaCl). Zwar sind die Werte geringen Schwankungen unterworfen, jedoch folgen diese keinem erkennbaren Trend. Die Konzentrationen stimmen am Ende des Experimentes mit ihren Ausgangskonzentrationen überein.

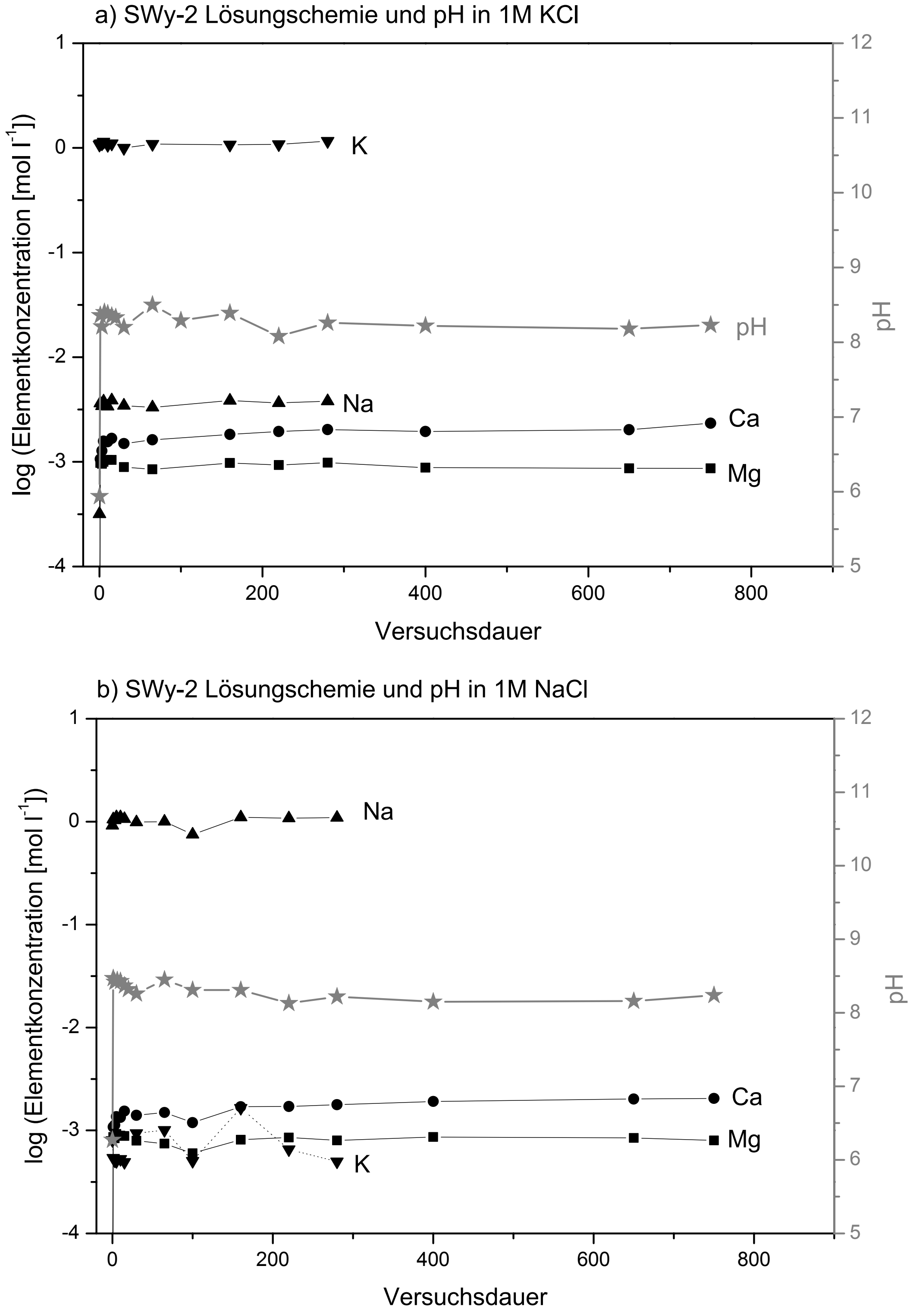


Abb. 6-8: Entwicklung der Elementkonzentrationen von Mg, Na, K und Ca in Lösung sowie des pH der Versuchsreihe mit SWy-2 in (a) 1M NaCl und (b)1M KCl.

Bei den Elementen, welche nicht bereits in den Ausgangslösungen anwesend waren, ist innerhalb der ersten Versuchstage ein Anstieg der Konzentration in den Lösungen zu beobachten. Während die Konzentration von Na in der KCl-Lösung von $3,2 \times 10^{-4}$ mol·l^{-1} auf rund $3,6 \times 10^{-3}$ mol·l^{-1} zunimmt (Abb. 6-8 a), wurde in der NaCl-Anfangslösung bereits eine K-Konzentration von 8×10^{-4} mol·l^{-1} gemessen (Abb. 6-8 b). Die Konzentration von Na in KCl-Lösung verändert sich innerhalb der bemessenen Versuchsdauer von 280 Tagen nach dem initialen Anstieg nicht mehr. Die Konzentration von K in NaCl-Lösung ist allerdings starken Schwankungen unterworfen, ohne jedoch einen erkennbaren Trend zu zeigen.

Die Mg-Konzentration steigt in KCl-Lösung innerhalb eines Tages von $2,4 \times 10^{-5}$ mol·l^{-1} auf $9,7 \times 10^{-4}$ mol·l^{-1} zu und pendelt mit geringen Abweichungen um diesen Wert (Abb. 6-8 a). In NaCl-Lösung steigt die Mg-Konzentration innerhalb des ersten Versuchstages von 0 auf rund $8,6 \times 10^{-4}$ mol·l^{-1} an und ändert sich innerhalb einer gesamten bemessenen Versuchsdauer von 750 Tagen, abgesehen von geringen Schwankungen von ± 5% nicht mehr (Abb. 6-8 b).

Die Ca-Konzentration zeigt in beiden Lösungen, NaCl sowie KCl, ein sehr ähnliches Verhalten. In beiden Lösungen ist ein Anstieg von $< 1 \times 10^{-6}$ mol·l^{-1} (KCl) bzw. 2×10^{-5} mol·l^{-1} (NaCl) auf rund $1,1 \times 10^{-3}$ mol·l^{-1} innerhalb des ersten Versuchstages zu beobachten. Allerdings nimmt die Konzentration entgegen der bei den anderen Elementen gemachten Beobachtungen weiter zu. Nach 5 Tagen erreicht die Konzentration bereits $1,4 \times 10^{-3}$ mol·l^{-1} in NaCl und $1,6 \times 10^{-3}$ mol·l^{-1} in KCl. Nach 650 Tagen Versuchsdauer ist die Ca-Konzentration in beiden Lösungen auf rund 2×10^{-3} mol·l^{-1} angestiegen. In der NaCl-Lösung wird eine Endkonzentration von $2,04 \times 10^{-3}$ mol·l^{-1} erreicht und in KCl eine Endkonzentration von $2,3 \times 10^{-3}$ mol·l^{-1}. Hier bleibt jedoch festzuhalten, dass die wesentlichen Änderungen der Ca-Konzentration in beiden Lösungen innerhalb von weniger als 30 Versuchstagen stattgefunden hat. In diesem Zeitraum erreicht die Konzentration bereits rund 80% ihres Endwertes nach 750 Tagen.

In Abb. 6-9 ist die Konzentration von Al^{3+} und Si^{4+} als Funktion der Versuchsdauer dargestellt. Beide Lösungen zeigen eine deutliche Zunahme der Si-Konzentration von ca. 7×10^{-7} (NaCl) bzw. 1×10^{-6} mol·l^{-1} (KCl) auf rund 2×10^{-3} mol·l^{-1} und eine um knapp drei Zehnerpotenzen niedrigere Zunahme der Al^{3+}-Konzentration von 3×10^{-8} (KCl) bzw. 1×10^{-7} mol·l^{-1} (NaCl) auf rund 4 bzw. 7×10^{-6} mol·l^{-1} innerhalb der ersten Versuchstage. Al^{3+} zeigt zwar geringe Schwankungen, jedoch keine weiteren, wesentlichen Änderung der Konzentration innerhalb der Versuchsdauer. Die deutlichste Zunahme der Konzentration in den beiden Lösungen zeigt Si während der ersten 20 Versuchstage. Anschließend ist zwar eine weitere Zunahme feststellbar, jedoch in geringerem Maße. Beide Kurven der Konzentrationszunahme von Si^{4+} zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf, wobei Si in NaCl-Lösung größeren Schwankungen unterworfen ist. Das Al/Si-Verhältnis liegt mit 0,05 nach bereits 10 Tagen Versuchsdauer deutlich unterhalb dessen von IBECO und TIXOTON und ist somit auch hier nicht stöchiometrisch für Smektit. Spuren beider Elemente lagen bereits in den Ausgangslösungen vor, was möglicherweise auf geringe Verunreinigungen der Salze, welche zur Herstellung der Lösungen verwendet wurden, zurückzuführen ist. Die Messung der Al-Konzentration nach 280 Tagen Versuchsdauer lieferte keine verwertbaren Ergebnisse.

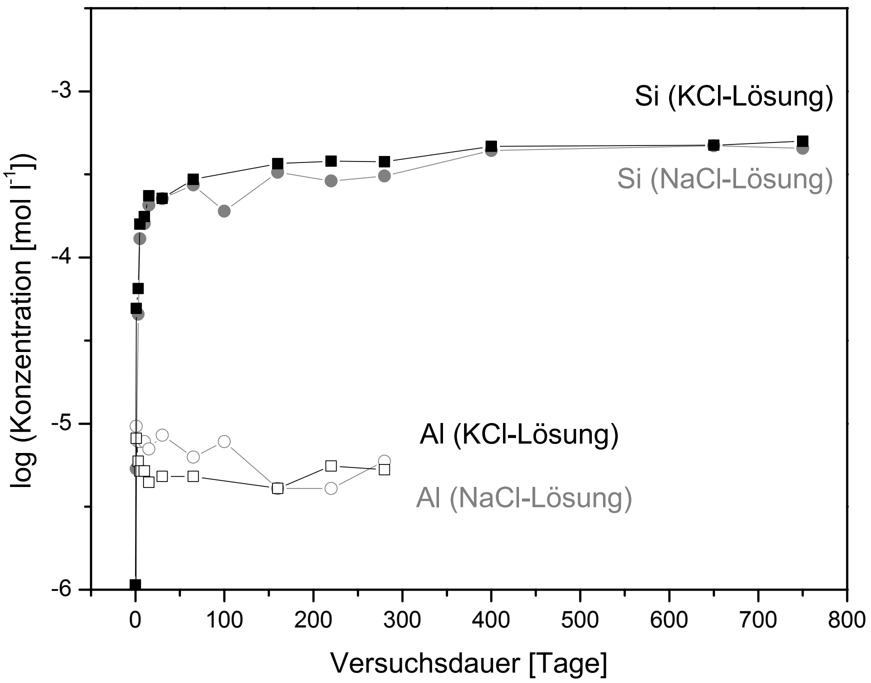


Abb. 6-9: Entwicklung der Al- und Si-Konzentrationen in 1M KCl- und 1M NaCl-Lösung der Versuche mit dem Wyoming-Montmorillonit SWy-2.

Allgemein ist anzumerken, dass erwartungsgemäß keine Änderung der Konzentration von solchen Kationen in den Lösungen festgestellt wurde, welche bereits in den Ausgangslösungen anwesend waren. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Austausch- bzw. Lösungsprozesse der Mineralphasen (wenn überhaupt) in solch geringem Maße stattgefunden haben, dass derartige Änderungen im Verhältnis zur Ausgangskonzentration dieser Kationen nicht messbar waren. Die Kationen, welche nicht von vornherein in der Versuchslösung vorhanden waren (insbesondere in 1M KCl und 1M NaCl) wie Na^+, K^+, Mg^{2+} und Ca^{2+} wurden in geringem Maße in die Lösungen freigesetzt. Hierbei handelt es sich um „normale“ Austauschprozesse locker gebundener Zwischenschichtkationen der Smektite. Hinweise auf die beginnende Auflösung von Calcit beinhaltet die Zunahme von Ca^{2+} in der Q-Lösung von I-BECO. Nur hier ist in der Ausgangssubstanz kein Ca^{2+} in den Zwischenschichten von Smektit vorhanden, aber ausreichend akzessorischer Calcit anwesend. Die Quelle von Al^{3+} und Si^{4+} sind bislang nicht eindeutig einzuordnen, da sowohl die Schichtsilikate wie auch akzessorischer Quarz und Feldspat für den Anstieg der Konzentration dieser Kationen verantwortlich sein könnten.

6.2.3 Feststoffchemie der Industriebentonite IBECO und TIXOTON

Die Entwicklung der Feststoffchemie wurde nur für die beiden Industriebentonite IBECO und TIXOTON untersucht. Die chemische Zusammensetzung der beiden Bentonite wurde von unbehandeltem Rohmaterial sowie für Proben nach 3 und 150 Tagen in Kontakt mit Salzlauge mit Hilfe von Mikrowellen-Aufschlüssen und ICP-AES bestimmt. Bei beiden Serien zeigte sich nach der Auswertung der Ergebnisse ein ähnliches Bild (Abb. 6-10).

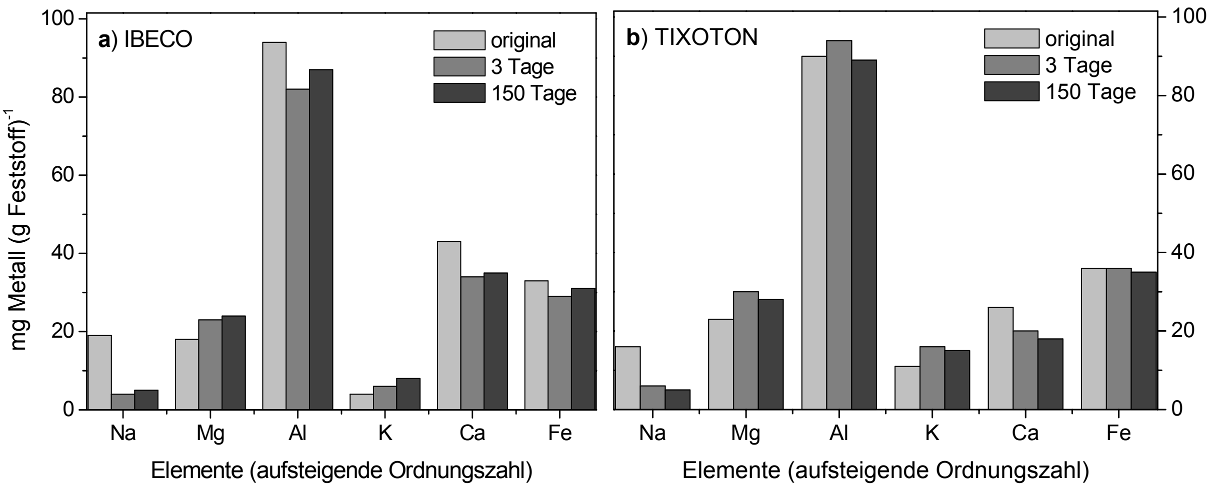


Abb. 6-10: Feststoffchemie von a) IBECO und b) TIXOTON des unbehandelten Ausgangsmaterials sowie nach 3 und 150 Tagen in Q-Lösung.

Die Konzentrationen von Al und Fe blieben nahezu konstant bei 90 mg Al (g Feststoff)$^{-1}$ und 20 mg Fe (g Feststoff)$^{-1}$. Im Gegensatz hierzu konnte ein deutlicher Rückgang der Konzentrationen von Ca und Na beobachtet werden, wogegen Mg und K während der Versuchsdauer von 150 Tagen anstieg. Die wesentlichen Änderungen der Mineralchemie fanden, wie auch bei der Lösungschemie, innerhalb der ersten 3 Versuchstage statt.

Am deutlichsten ist die Verdrängung von Na aus den Schichtzwischenräumen der beiden Smektite zu erkennen. IBECO setz innerhalb der ersten Versuchstage 15 mg Na (g Feststoff)$^{-1}$ und TIXOTON 10 mg Na (g Feststoff)$^{-1}$ in die Lösung frei. Die Zunahme des Mg-Gehaltes um 6 mg (g Feststoff)$^{-1}$ bei IBECO und 5 mg bei TIXOTON korreliert mit dem Rückgang der Ca-Konzentration um 8 mg Ca (g Feststoff)$^{-1}$ bei beiden Bentoniten. Bei IBECO und TIXOTON steigt der K-Gehalt innerhalb der Versuchsdauer um 4 mg K (g Feststoff)$^{-1}$ an, obwohl IBECO nur rund $^{1}/_{3}$ des Kalium-Gehaltes von TIXOTON aufweist.

Der Rückgang der Ca-Konzentration bei TIXOTON um ist auf die Substitution von Ca in den Schichtzwischenräumen gegen Mg und K aus der Lösung zurückzuführen. Diese Beobachtung korreliert mit der Lösungschemie, wo eine Zunahme der Ca-Konzentration in der Lösung stattfand. Bei IBECO hingegen muss Calcit die Ca-Quelle sein, da die Zwischenschichten der Smektitphase zuvor mit Na belegt waren. Wegen der hohen Ausgangskonzentratio-

nen von Mg und K in der Q-Lösung sind die geringen Konzentrationsunterschiede dieser Elemente in der Lösung nicht detektierbar. Zu diesen Beobachtungen ist generell anzumerken, dass üblicherweise höherwertige Kationen geringerwertige aus den Schichtzwischenräumen von Smektit verdrängen. Für K^+ besteht jedoch wegen seines günstigen Ionenradius, wodurch es sehr gut in die bitrigonalen „Löcher" in der Tetraederschicht passt, eine gewisse Selektivität (Lagaly, 1993 a). Diese Selektivität erklärt, weshalb neben Mg auch K von den beiden Bentoniten sorbiert wurde.

6.3 Quellverhalten der Bentonite in Salzlösung

Unmittelbar nach der Zugabe der Salzlösung zu den Bentonit-Proben der Serien IBECO, TIXOTON und SWy-2 konnte eine deutliche Aggregatbildung beobachtet werden, und zwar unabhängig von der eingesetzten Salzlösung sowie vom Material. Das gesamte Material war in allen Fällen sofort vollständig mit Salzlösung getränkt. Die Aggregate waren vornehmlich kugelig geformt und mühelos mit bloßem Auge erkennbar. Beim Bewegen des Probengefäßes verhielt sich das Sediment ähnlich gut gerundeten Sandkörnern, welche sich leicht gegeneinander bewegen lassen. Das Sediment ließ sich auch durch Schütteln nicht mehr dispergieren und sank innerhalb weniger Sekunden vollständig zum Boden des Gefäßes. Innerhalb weniger Minuten war die überstehende Lösung klar. Im Gegensatz hierzu konnte im Zuge einer Gegenprobe mit IBECO, TIXOTON und SWy-2 in reinem Wasser eine deutliche Volumenzunahme durch Quellung beobachtet werden (Abb. 6-11). Die gleiche Menge Material benötigte rund 2 Stunden bis zur vollständigen Benetzung. Nach Dispergierung des Materials durch Schütteln bildeten die Bentonite eine relativ homogene, gelartige Masse, welche nicht mehr sedimentierte.

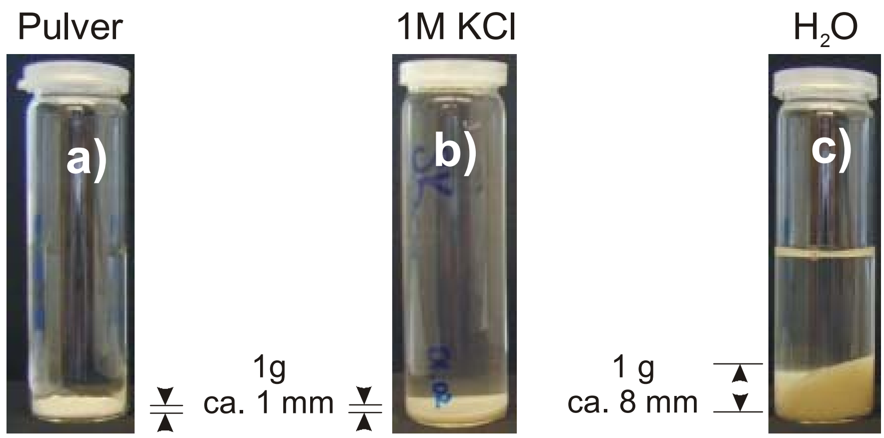


Abb. 6-11: Quellverhalten von trockenem Smektit in Salzlösung und reinem Wasser. 1 g des trockenen Na-Montmorillonits SWy-2 (a) zeigt in 1M KCl-Lösung (b) keine Volumenzunahme, in reinem Wasser (c) eine Volumenzunahme um das rund achtfache.

In der Regel kann bei sehr vielen verschiedenen Materialien in Pulverform beobachtet werden, dass niedrigviskose Flüssigkeiten schnell aufgrund der Kapillarkräfte aufgesogen werden. Wegen der Quellfähigkeit von Smektit wird jedoch der Porenraum zwischen den Partikeln schnell geschlossen, wodurch die Permeabilität des Materials stark reduziert wird. Offenbar wurde durch den Kontakt mit der Salzlösung und der hierdurch verursachten Aggregatbildung die Permeabilität des Materials allerdings nicht reduziert, was Studds *et al.*, (1997) auf die hemmende Wirkung der Salzlösung auf die Quellfähigkeit von Smektit zurückführen.

Quantifizierung des Quellvolumens in Salzlösung

Neben der Quellung der 3 unbehandelten Bentonite in Wasser wurde diese auch in den entsprechenden Salzlösungen untersucht, indem die Enslin-Apparatur mit der jeweiligen Lösung befüllt wurde. Alle Proben zeigten hierbei das gleiche Verhalten: Innerhalb weniger Sekunden war die Lösungsaufnahme abgeschlossen und das gesamte Probenmaterial (je 0,1 g Bentonit) war mit Lösung benetzt. Nach diesem kurzen Zeitraum fand keine Quellung mehr statt. Die aufgenommene Lösungsmenge betrug bei IBECO und TIXOTON (Q-Lösung) rund 107% bzw. 108% (Gew.) und bei SWy-2 (1M NaCl-Lösung) 136% (Gew.). Es ist davon auszugehen, dass die aufgenommene Lösungsmenge bei TIXOTON und IBECO gerade dem Porenvolumen zwischen den gebildeten Aggregaten entspricht und bei SWy-2 zumindest eine deutlich reduzierte Quellung, verursacht durch die Salzlösung, stattfand (Abb. 6-12). Zum Vergleich ist nochmals das Quellvolumen der einzelnen Proben in Wasser innerhalb eines Zeitraumes von 60 Minuten gegenübergestellt.

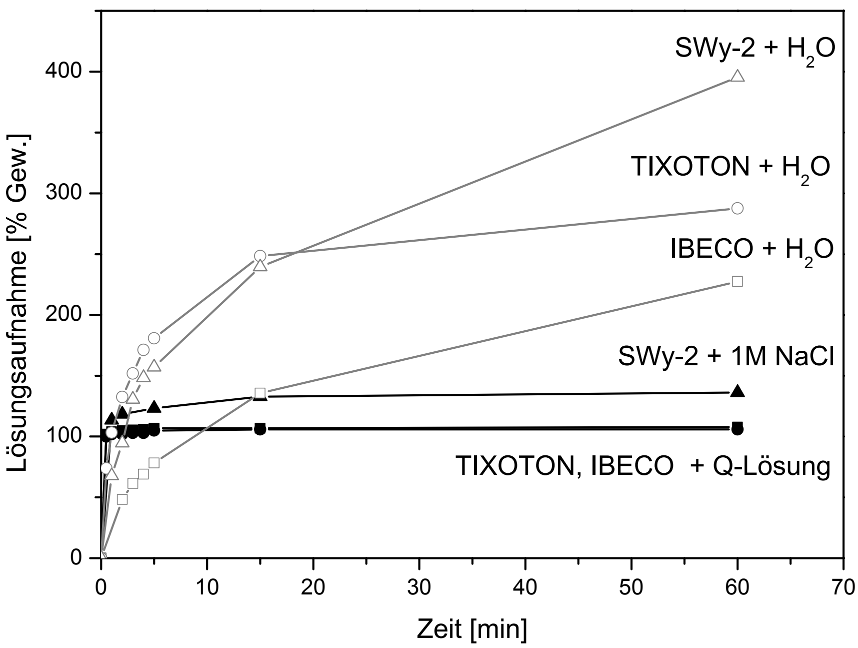


Abb. 6-12: Quellvolumen von IBECO, TIXOTON in Q-Lösung sowie SWy-2 in 1M NaCl-Lösung bestimmt mit Hilfe der Enslin-Neff-Methode.

REM Untersuchung von IBECO, TIXOTON und SWy-2 nach Behandlung mit Salzlösung

Im Gegensatz zum unbehandelten Ausgangsmaterial zeigenddie REM Aufnahmen einer Probe von IBECO (nach 150 Tagen in Q-Lauge, gewaschen) (Abb. 6-13) und SWy-2 (nach 160 Tagen in KCl-Lösung, gewaschen) (Abb. 6-14) kugelige bis sub-sphärische Aggregate aus Montmorillonit-Partikeln mit Korndurchmessern von bis zu 200 µm. Während die Oberfläche der SWy-2 Aggregate insgesamt zwar runzelig, aber eher kompakt erscheint, sind auf der Oberfläche des IBECO-Aggregates einzelne lockere Smektit-Flocken zu erkennen, welche mitunter Flächen-Kanten-Kontakte aufweisen. Die weitere Vergrößerung der Präparate zeigte keine Spuren von Auflösungserscheinungen wie ausgefranste Kanten oder Ätzspuren. Auf die Darstellung einer REM-Aufnahme von TIXOTON nach 150 Tagen in Kontakt mit Q-Lösung wird verzichtet, jedoch hatten sich auch hier kugelige bis kantengerundete Aggregate gebildet, auf welche die obigen Beschreibungen von IBECO und SWy-2 weitgehend zutreffen. Ebenfalls sind keine Merkmale, welche auf eine An- oder Auflösung des Smektits hindeuten, zu erkennen.

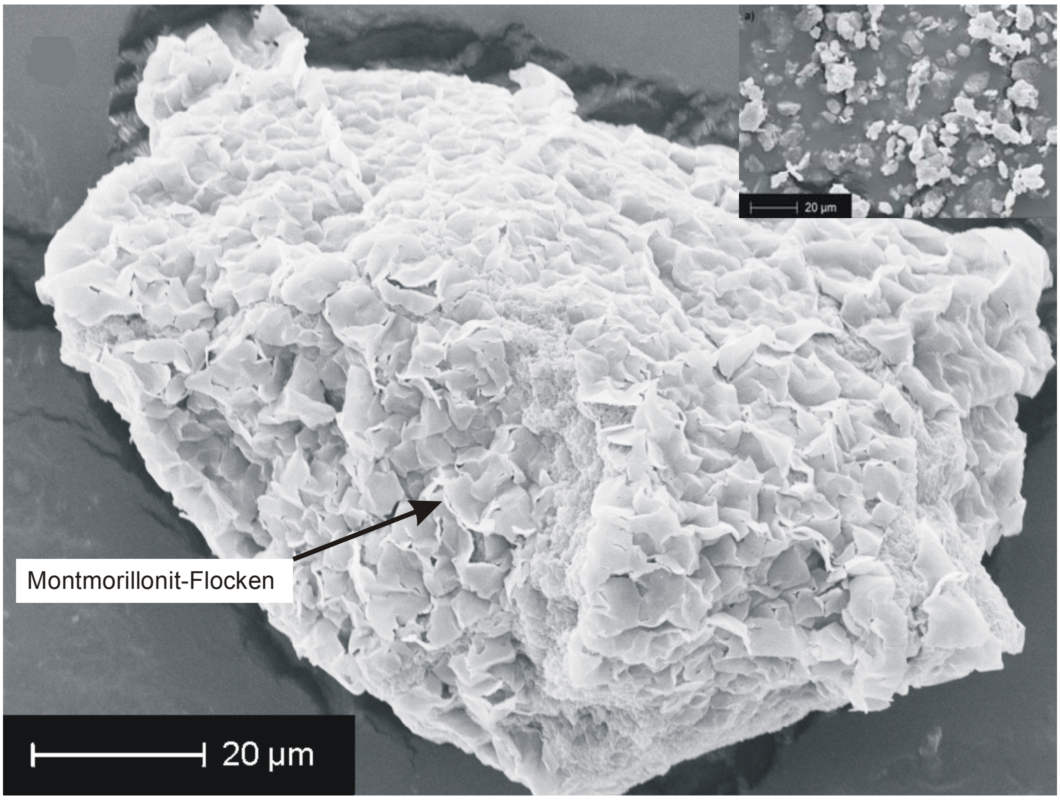


Abb. 6-13: Aggregat aus kleinen Montmorillonit-Flocken des IBECO-Bentonits (an der Oberfläche erkennbar) nach 150 Tagen in Q-Lösung. Rechts oben das Ausgangsmaterial (trockenes Pulver vor Behandlung mit Salzlösung; vgl. Abb. 6-1).

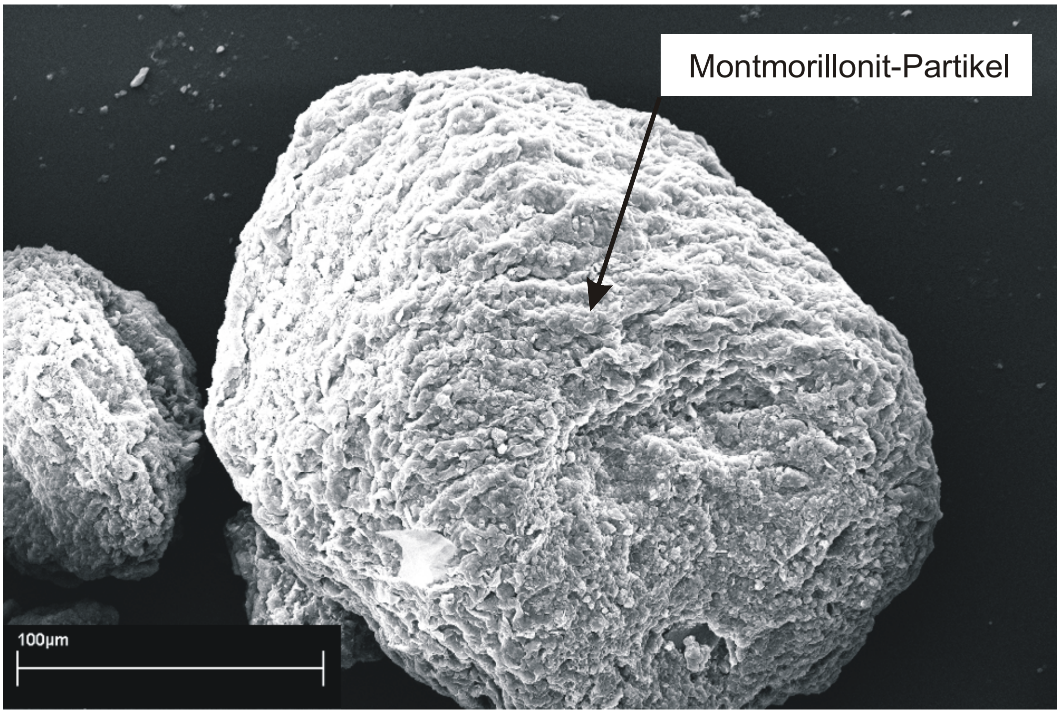


Abb. 6-14: Aggregat aus kleinen Montmorillonit-Flocken des Wyoming-Montmorillonits SWy-2 (an der Oberfläche erkennbar) nach 160 Tagen in 1M KCl-Lösung.

6.4 Einfluss der Salzlösungen auf den Zwischenschicht-Kationenaustausch

6.4.1 Basale Schichtabstände und Mineralogie

Abb. 6-15 und 6-16 zeigen Röntgenprofile von Proben der Versuchsreihe mit IBECO und TIXOTON des unbehandelten Ausgangsmaterials, nach je 150 Tagen in Q-Lösung (Sr^{2+}-gesättigt und glycolisiert). Nach Zugabe der Salzlösung zu IBECO konnte erwartungsgemäß im Röntgendiffraktogramm eine Wanderung des Smektit 001 Reflexes durch Vergrößerung des Schichtabstandes von 12,4 Å zu 15,3 Å (2-H_2O Hydrationsstufe) beobachtet werden. Diese Peakwanderung ist das Resultat des Austauschs von vornehmlich einwertigen Zwischenschichtkationen gegen das zweiwertige Magnesium aus der Q-Lösung, welches deren Hauptbestandteil bildet, und der anschließenden Belegung der Zwischenschichten mit Sr^{2+}.

Bei TIXOTON erweitert sich der Schichtabstand nach 150 Tagen in Q-Lösung und anschließender Sr^{2+}-Sättigung von 13,1 Å auf 15,3 Å, ebenfalls durch Ausbildung der 2-H_2O Hydrationsstufe. Die Anfangslage bei 13,1 Å durch Verbreiterung der linken Peakflanke liegt darin begründet, dass einerseits bereits ein geringer Teil der Zwischenschichten mit Ca^{2+} (wie vom Hersteller angegeben) belegt ist, was den Reflex leicht zu einem höheren d-Wert verschiebt, und der Chlorit-001 Reflex bei 14,1 Å mit dem Montmorillonit-001 Reflex interferiert. Die Sättigung mit Äthylenglykol erweitert den Schichtabstand beider Materialien auf 17,4 Å. Auch nach 150 Tagen in Q-Lösung sind die Zwischenschichtkationen locker gebunden und werden vollständig durch Äthylenglykol ersetzt.

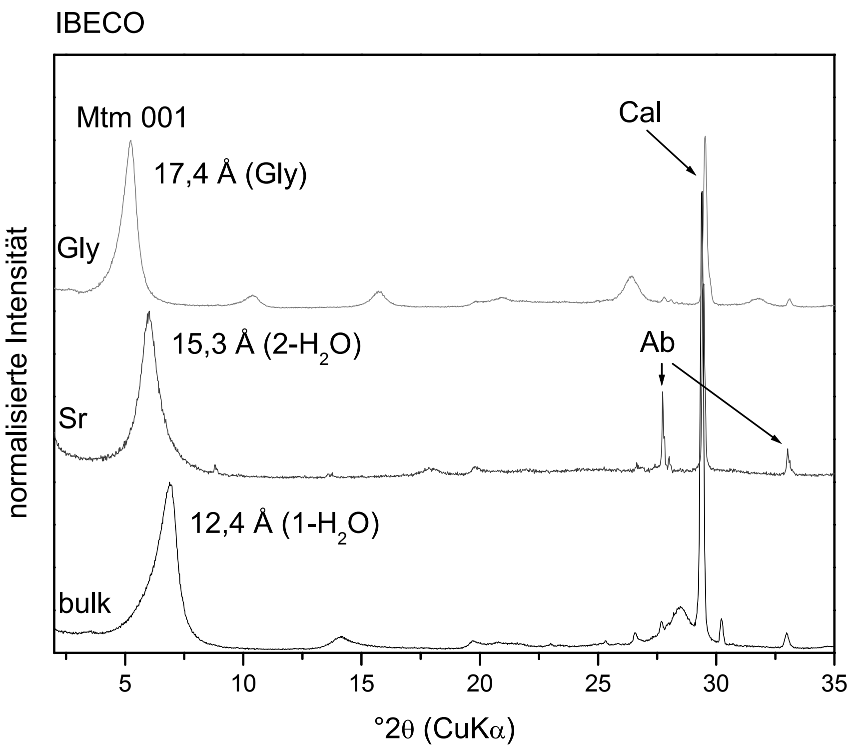


Abb. 6-15: RDA-Profile von Texturpräparaten des IBECO Ausgangsmaterials (bulk), nach 150 Tagen in Q-Lösung und Sr^{2+}-gesättigt (Sr) und Äthylenglycol-gesättigt (Gly).

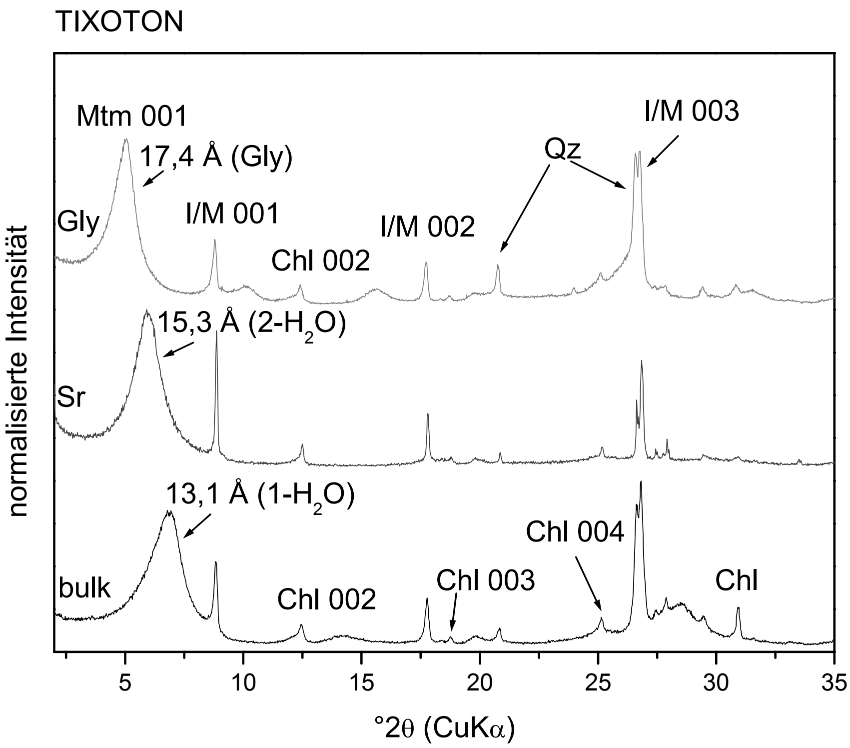


Abb. 6-16: RDA-Profile von Texturpräparaten des TIXOTON Ausgangsmaterials (bulk), nach 150 Tagen in Q-Lösung und Sr^{2+}-gesättigt (Sr) und Äthylenglycol-gesättigt (Gly).

Abb. 6-17 zeigt RDA-Profile des unbehandelten Wyoming-Montmorillonits, nach 750 Tagen in 1M KCl-Lösung (Ca^{2+} -gesättigt) und glycolisiert. Auch in diesem Fall ist ähnlich der TIXOTON-Probe der Montmorillonit-001 Reflex leicht nach links verbreitert, da ein Teil der Zwischenschichten des unbehandelten Ausgangsmaterials mit zweiwertigen Kationen belegt ist. Nach 750 Tagen in 1M KCl-Lösung wandert der Reflex durch die vollständige Substitution von K^+ durch Ca^{2+} von 12,8 Å zu 15,4 Å. Die weitere Sättigung mit Äthylenglycol erweitert den Schichtabstand auf 17,4 Å, da wiederum alle Zwischenschichtkationen nur locker gebunden sind und ersetzt werden.

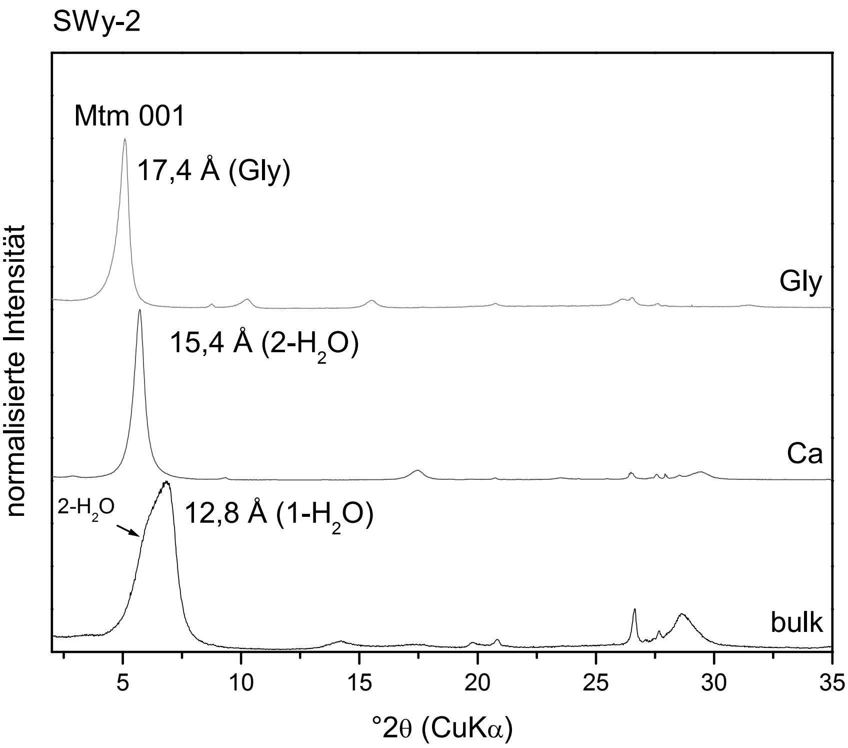


Abb. 6-17: RDA-Profile von Texturpräparaten des SWy-2 Ausgangsmaterials (bulk), nach 750 Tagen in 1M KCl-Lösung (Ca^{2+} -gesättigt) (Ca) und Äthylenglycol-gesättigt (Gly).

Mineralogie

Neubildung von Mineralphasen, welche durch das Auftreten neuer Reflexe angezeigt würden, ist weder in den hier gezeigten, noch in allen anderen RDA-Profilen innerhalb der Versuchsdauer zu erkennen. Obwohl die Intensitäten der Albit-Reflexe bei IBECO sowie Quarz und Albit bei TIXOTON, Schwankungen unterworfen sind, ist zu berücksichtigen, dass die Intensitäten zur besseren Darstellung auf den Montmorillonit-001 Peak normalisiert wurden. Darüber hinaus können solche Schwankungen der Reflexintensitäten auch durch eine inhomogene Verteilung der einzelnen Mineralphasen innerhalb des Präparates hervorgerufen werden.

6.4.2 Einfluss der Aggregatbildung auf das Kationenaustauschverhalten

Verhalten der Schichtabstände bei IBECO und TIXOTON

Die Auswertung der Schichtabstände aller untersuchter Smektitphasen der Sr-gesättigten und gewaschenen Proben der Serien IBECO und TIXOTON ergab ohne eine zusätzliche Dispergierung des Probenmaterials mittels Ultraschall schwankende d-Werte der 001-Reflexe (Abb. 6-18). Während die Schwankungen bei IBECO zwischen 14,6 Å (40 Tage Versuchsdauer) und 15,5 Å (20 Tage Versuchsdauer) deutlicher ausfallen, bleiben die Werte von TIXOTON zwischen dem niedrigsten Schichtabstand von 14,7 Å (10 Tage Versuchsdauer) und 15,3 Å (150 Tage Versuchsdauer) mehr oder weniger konstant. Ein von der Versuchsdauer abhängiger Trend ist jedoch in keinem der Fälle erkennbar. Die Schichtabstände liegen mitunter weitgehend in dem für eine Zwischenschichtbelegung mit zweiwertigen Kationen typischen Bereich.

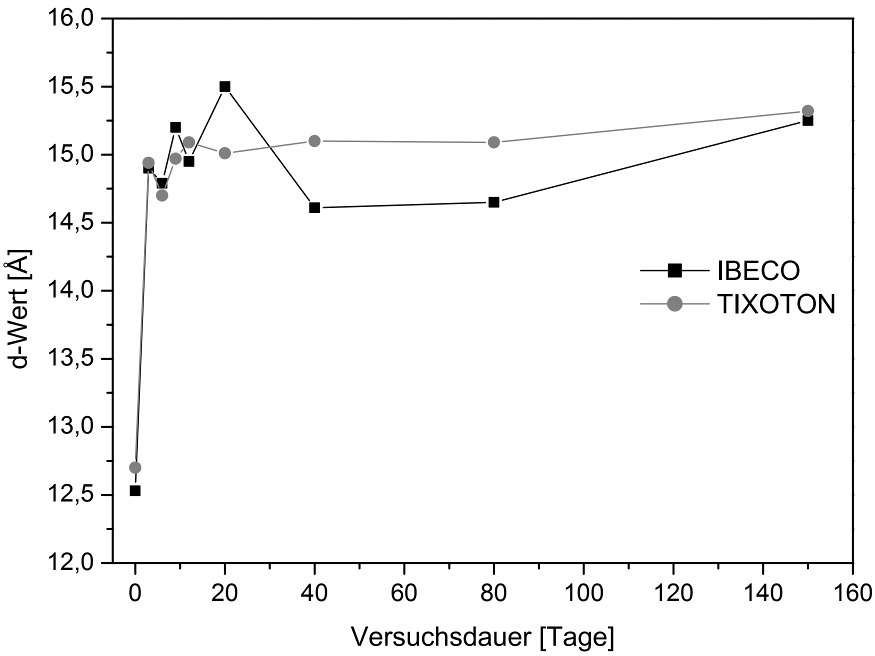


Abb. 6-18: Verhalten der basalen Schichtabstände von IBECO und TIXOTON in Q-Lösung als Funktion der Versuchsdauer.

Verhalten der Schichtabstände bei SWy-2 ohne Ultraschall-Dispergierung

Wesentlich deutlicher fallen die Schwankungen der Schichtabstände der SWy-2 Proben beider Serien mit NaCl und KCl nach der Sättigung mit Ca^{2+} (ohne Ultraschall-Dispergierung) im zeitlichen Verlauf aus (Abb. 6-19). Obwohl beide Versuchsreihen (NaCl und KCl) unabhängig von der eingesetzten Salzlösung während der gesamten Versuchsdauer von 750 Tagen einen ähnlichen Verlauf zeigen, schwanken die Schichtabstände zwischen 12,7 Å und 15,4 Å. Anfangs liegen die Schichtabstände mit Werten um 13,0 Å – 13,6 Å zu niedrig für eine aus-

reichende Sättigung mit Ca^{2+}. Zwischen 10 Tagen und 160 Tagen Versuchsdauer liegen die d-Werte in dem für eine Belegung der Zwischenschichten mit vornehmlich zweiwertigen Kationen typischen Bereich um 15,3 Å. Nach 200 Tagen Versuchsdauer nehmen die Schichtabstände wieder deutlich ab und schwanken stärker. Die Fehlerbalken in Abb. 6-19 repräsentieren hierbei die Standardabweichung aus je 2 Messwerten. Die Schwankungen betragen im Mittel über die Versuchsdauer ±1 Å (σ_1).

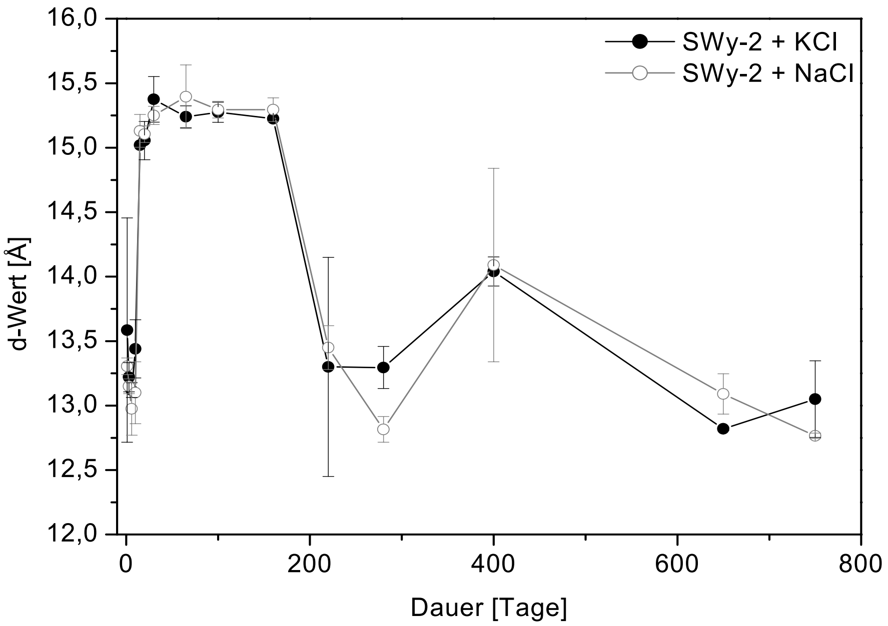


Abb. 6-19: Verhalten der basalen Schichtabstände des Wyoming-Montmorillonits in 1M KCl und 1M NaCl als Funktion der Versuchsdauer. Die Proben wurden nach Sättigung mit Ca^{2+} nicht mit Hilfe von Ultraschall dispergiert.

Verhalten der Schichtabstände bei SWy-2 mit Ultraschall-Dispergierung

Um die Rolle der Aggregatbildung und deren Einfluss auf den Zwischenschicht-Nationenaustausch zu testen, wurden alle Proben der SWy-2 Serie in zwei gleiche Teile getrennt und zwei verschiedenen Arten der Präparation nach Sättigung der Proben mit Ca^{2+} unterzogen:

- Ein Teil wurde Nach der Zugabe der Ca^{2+} Austauschlösung zur homoionischen Belegung der Zwischenschichten für wenige Sekunden einer Ultraschallbehandlung unterzogen, um Aggregate zu dispergieren.
- Der andere Teil wurde in seinem aggregierten Zustand belassen, welcher unmittelbar nach Zugabe der Salzlösungen für die Experimente eingetreten war und auch nach mehrfachem Waschen des Probenmaterials fortbestand.

Dieser Test sollte zeigen, dass die beobachtete Aggregatbildung den Eintausch von Ca behindert. Für den Test wurden nur die Proben der SWy-2 Serie verwendet, da nur diese zuvor mit Salzlösungen, welche ausschließlich einwertige Kationen enthalten, behandelt worden waren und so die Substitution gegen 2-wertige Kationen deutlich zum Vorschein treten würde. Die relative Luftfeuchte betrug bei der Messung aller Proben 30%.

Die Dispergierung der Proben mit Ultraschall bewirkte einen vollständigen Austausch der einwertigen Zwischenschichtkationen gegen Ca^{2+} aus der Austauschlösung innerhalb weniger Sekunden. Ausnahmslos alle d-Werte der 001-Reflexe von Smektit wandern, unabhängig von der für die Experimente eingesetzten Salzlösung (NaCl oder KCl) und unabhängig von der Versuchsdauer, zu 15,17 Å ± 0,03 Å (σ_1), was die Einstellung der 2-H_2O Hydrationsstufe bei jeder Probe repräsentiert (Abb. 6-20).

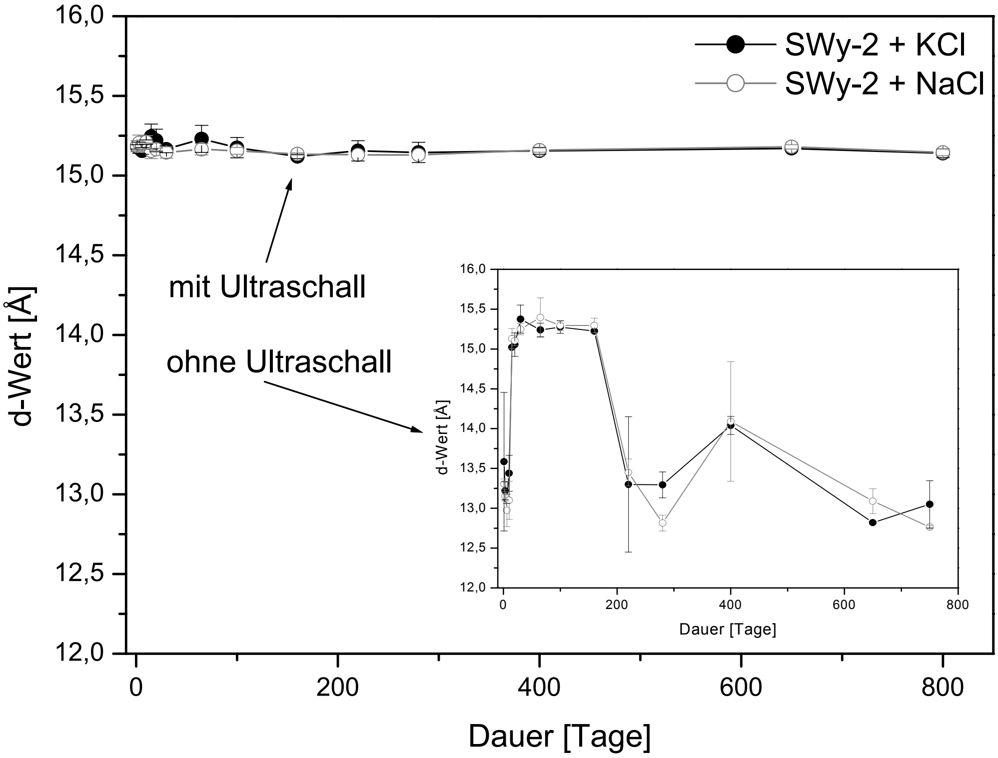


Abb. 6-20: Verhalten der basalen Schichtabstände des Wyoming-Montmorillonits in 1M KCl und 1M NaCl als Funktion der Versuchsdauer. Die Proben wurden nach Sättigung mit Ca^{2+} mit Hilfe von Ultraschall dispergiert. Rechts unten verkleinert nochmals die Schichtabstände ohne Ultraschallbehandlung.

Simulation inhomogener Kationenbelegung mit NEWMOD

Um die zuvor beschriebenen Beobachtungen zu verifizieren, dass die Aggregatbildung den Kationenaustausch behindert und für die Schwankungen der d-Werte verantwortlich ist, wurde eine inhomogene Belegung der Zwischenschichten von Smektit mit dem Computerprogramm NEWMOD-FOR-WINDOWS (Reynolds & Reynolds, 1996) simuliert.

Hierfür wurden RDA-Profile von Smektit mit Wechsellagerungen unterschiedlicher Kationenbelegung der Zwischenschichten modelliert und deren Peaklagen und Halbwertsbreiten ausgewertet. Alle maschinellen und mineralchemischen Parameter wurden soweit möglich in das Modell integriert, um die realen Bedingungen bestmöglich zu simulieren. Der Modellierung wurde die Annahme zu Grunde gelegt, dass die Wechsellagerung von Schichten (einschließlich der Zwischenschichten) mit ein- und zweiwertigen Kationen keiner periodischen Wiederholung folgt, weshalb als Reichweite der Wert 0 festgelegt wurde. Einer Empfehlung der Autoren der Software folgend, wurde die Kristallitgrößenverteilung mit „defect broadening“ (exponentielle Verteilung der Smektit-Partikelgrößen) festgelegt, da dies erfahrungsgemäß realistische Röntgenprofile erzeugt (Einzelheiten sind Reynolds & Reynolds (1996) zu entnehmen). Um bestmögliche Übereinstimmung der modellierten Peaks mit der Form gemessener Reflexe zu erreichen, wurden verschiedene mittlere „diffracting-domain“-Größen (DFD = Defect-free distance) zwischen 4 und 6 angegeben.

Zunächst wurden Röntgenprofile der „Endglieder“ mit je 100% 1-H_2O Hydrathüllen (bei einwertigen Kationen) und 100% 2-H_2O Hydrathüllen (bei 2-wertigen Kationen) modelliert und anschließend Mischungen beider Kationenbelegungen in Intervallen von je 10%. Die gesamte Prozedur wurde mit verschiedenen mittleren Kristallitgrößen wiederholt. Der Vorteil dieser Vorgehensweise besteht darin, dass nicht nur die absolute Peaklage der Montmorillonit-001-Reflexe ausgewertet wird, sondern auch das Verhalten der Peakbreite und die Beziehung dieser beiden Parameter zueinander.

Abb. 6-21 zeigt den Zusammenhang zwischen Schichtabstand (d-Wert) und Halbwertsbreite der modellierten RDA-Profile. Dieser Zusammenhang ist nicht linear, da jede Wechsellagerung verschiedener Hydrationsstufen eine Verbreiterung der Reflexe verursacht. Die „Endglieder“ mit jeweils einheitlicher Kationenbelegung bzw. einheitlichen Hydrationsstufen, welche von der Wertigkeit der Kationen abhängen, weisen die geringste Halbwertsbreite auf, während eine Wechsellagerung zu gleichen Anteilen gemäß „Merings-Prinzip“ die größte Halbwertsbreite bei einem intermediären Schichtabstand zwischen 12,4 Å (1-H_2O Hydrationsstufe) und 15,3 Å (2-H_2O Hydrationsstufe) aufweist (Moore & Reynolds, 1997). Die parallelen Kurven sind Isolinien gleicher mittlerer Kristallitgrößen, wobei die kleineren Kristallitgrößen größere Halbwertsbreiten erzeugen (siehe Abschnitt 4.3.6.1: Peakverbreiterung). Die senkrechten Linien sind Isolinien gleicher prozentualer Anteile von 1-H_2O und 2-H_2O Hydrationsstufen.

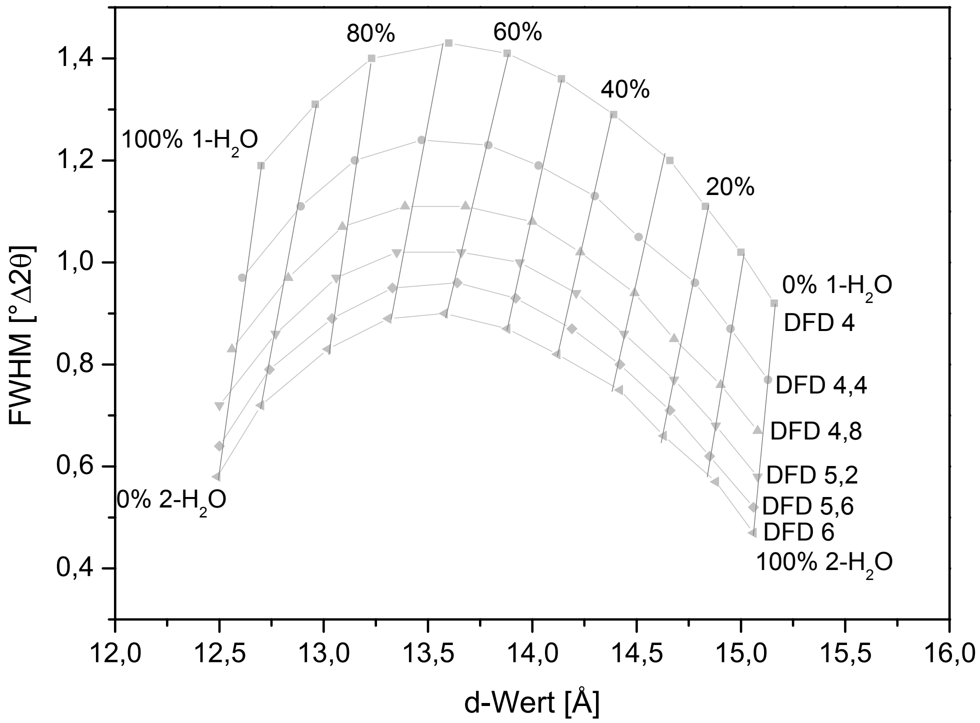


Abb. 6-21: Zusammenhang zwischen d-Wert und Halbwertsbreite (FWHM) von Wechsellagerungen von 1-H_2O und 2-H_2O Hydrationsstufen, berechnet mit NEWMOD-FOR-WINDOWS. DFD = „Defect-free Distance“ (entspricht der durchschnittlichen Anzahl von Schichten innerhalb einer kohärent streuenden Domäne).

Vergleich des Modells mit den Werten nicht dispergierter SWy-2 Proben

Von allen RDA-Profilen der nicht dispergierten Proben der SWy-2 Serie wurden Peaklage und Halbwertsbreite des Smektit 001- Reflexes ausgewertet und in das NEWMOD Modell geplottet. Abb. 6-22 a zeigt die Gegenüberstellung der modellierten Daten (Kurven) und der an SWy-2 gemessenen (Punkte). Obwohl die gemessenen Daten zwei Populationen mit bevorzugten Schichtabständen zwischen 13 Å – 13,5 Å bzw. 15,2 Å – 15,4 Å bilden, ist eine Verteilung aller Datenpunkte entlang der modellierten Kurven zu erkennen. Die Verteilung der Punkte folgt demnach der gleichen Charakteristik des Zusammenhangs zwischen Halbwertsbreite und d-Werten einer Wechsellagerung von 1-H_2O und 2-H_2O Hydrathüllen, also ein- und zweiwertigen Kationen im Schichtzwischenraum des Smektits. Weiterhin kann festgehalten werden, dass die Art der eingesetzten Salzlösung (KCl oder NaCl) keinerlei Einfluss auf die Verteilung der Datenpunkte entlang der modellierten Kurven hat, bzw. bevorzugte Populationen bildet. Die geringfügige Verschiebung der Datenpunkte gegenüber der modellierten Kurve nach rechts zu höheren d-Werten liegt darin begründet, dass die Annahmen des Modells zur Kristallitgrößenverteilung vereinfacht sind und das Modell maschinelle Effekte, welche zu einer zusätzlichen Peakverbreiterung führen, nicht berücksichtigt werden können.

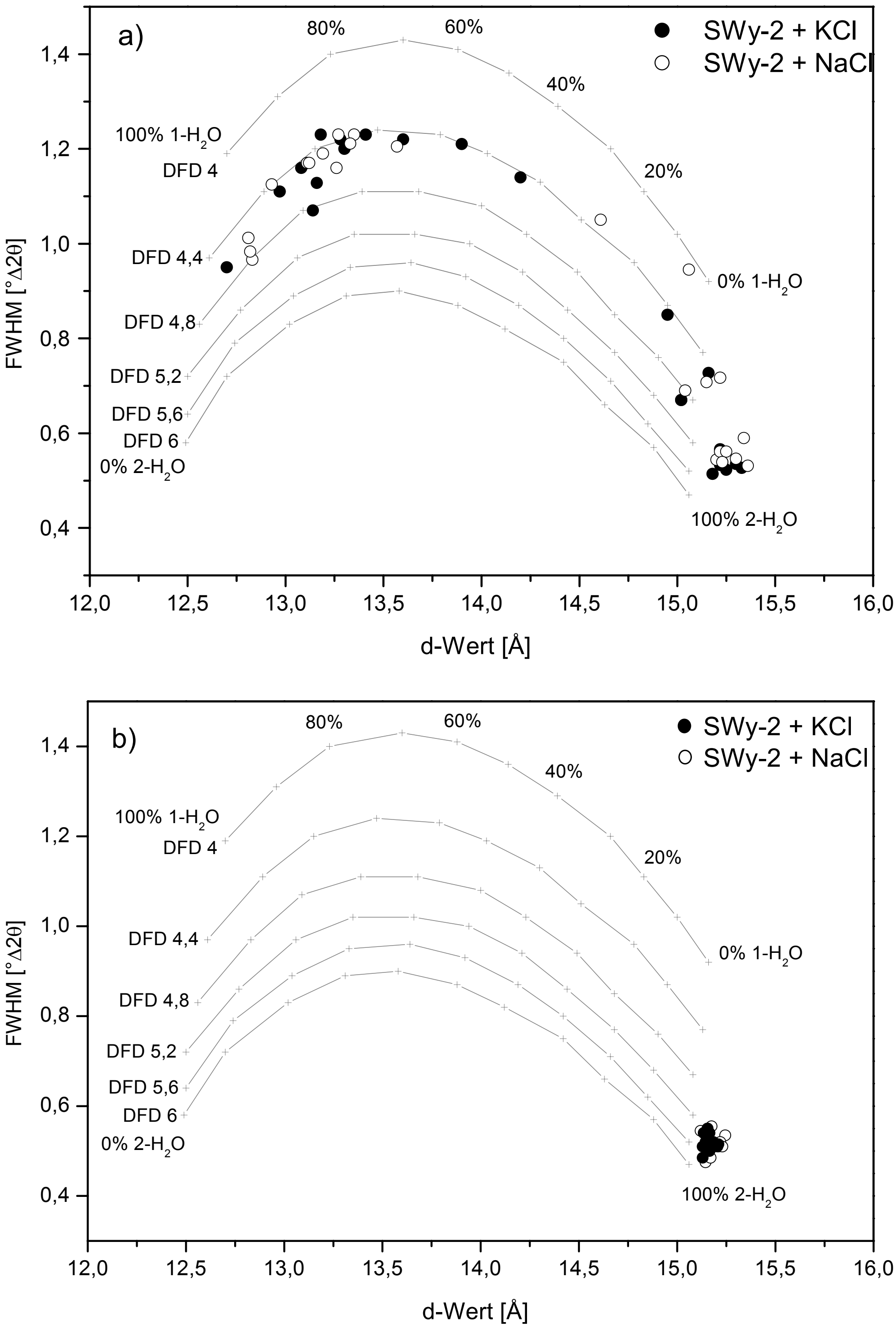


Abb. 6-22: Gegenüberstellung des Modells mit den Daten (a) nicht dispergierter und (b) mittels Ultraschall dispergierter SWy-2 Proben nach deren Sättigung mit Ca^{2+}.

Vergleich des Modells mit den Werten mittels Ultraschall dispergierter SWy-2 Proben

Gegenüber den Daten der Proben, welche nach der Zugabe der $CaCl_2$-Lösung in ihrem aggregierten Zustand belassen wurden, kommen alle Datenpunkte der Proben, welche mit Hilfe einer kurzen Ultraschallbehandlung dispergiert wurden, ausnahmslos bei 15,2 Å – 15,3 Å zu liegen (Abb. 6-22 b). Alle Proben weisen unabhängig von der verwendeten Salzlösung und unabhängig von der Versuchsdauer die gleichen Schichtabstände für 2-H_2O Hydrathüllen und entsprechende Halbwertsbreiten auf. Die Einstellung der 2-H_2O Hydrationsstufe wurde demnach durch die Ultraschallbehandlung derart beeinflusst, dass in diesem Fall eine vollständige Belegung der Schichtzwischenräume mit Ca^{2+} stattfand. Darüber hinaus ist auch bei den Halbwertsbreiten keinerlei Streuung zu beobachten, was auf eine Änderung der mittleren Kristallitgröße hindeuten könnte. Zusätzlich kann somit eine potentiell destruktive Wirkung der kurzen Ultraschallbehandlung auf die Smektitpartikel ausgeschlossen werden.

6.4.3 Verhalten der Kationenaustauschkapazität in Salzlösung

Das Kationenaustauschverhalten von Smektit wird entscheidend durch deren Kationenaustauschkapazität geprägt. Während das Kationenaustauschverhalten an Hand der Peaklagen im RDA-Profil nur qualitativ beurteilt werden kann, lässt sich die KAK als Größe mit Hilfe der Cu-Triethylentetramin-Methode (Meier & Kahr, 1999) quantifizieren. Um den Einfluss von Salzlösungen auf die KAK von Smektit zu beurteilen, sind zwei Gesichtspunkte von Bedeutung:

- Verursacht die Salzlösung eine Änderung der KAK über die Zeit?
- Welche Auswirkungen hat die Aggregatbildung?

Um den Einfluss der Aggregatbildung auf die KAK zu demonstrieren, wurden auch hier die Proben nach Ende des Versuchs mit Salzlösungen zwei verschiedenen Behandlungen zur Vorbereitung auf die Bestimmung der KAK unterzogen. Während ein Teil jeder Probe nur 2 mal gewaschen wurde, um überschüssiges Salz zu entfernen, wurde der andere Teil 8 mal gewaschen und nach Zugabe der Cu-TET Austauschlösung mittels Ultraschallsonde dispergiert, um Aggregate zu zerstören.

Zeitliche Entwicklung der KAK bei Ultraschall-dispergierten Proben

Abb. 6-23 zeigt die zeitliche Entwicklung der KAK von IBECO und TIXOTON unter dem Einfluss von Q-Lösung sowie des Wyoming-Montmorillonits SWy-2 in 1M KCl-Lösung. Gegenüber ihrem Initialwert der unbehandelten Ausgangsprobe geht die KAK von IBECO innerhalb der ersten 3 Versuchstage von 82 meq/100g auf 80 meq/100g zurück. Bei TIXOTON ist ein Rückgang von 72 meq/100g auf 66 meq/100g zu verzeichnen. Im weiteren Verlauf des Experimentes sind die Werte beider Serien jedoch Schwankungen unterworfen, so dass sich die KAK von IBECO während der gesamten Versuchsdauer um ca. 80 meq/100g bewegt und die KAK von TIXOTON um 67 meq/100g. Somit kann bei IBECO ein anfänglicher Rück-

gang von 82 meq/100g auf 80 meq/100g innerhalb der ersten 3 Tage festgehalten werden, wonach der Wert im weiteren Verlauf des Versuchs konstant bleibt. Bei TIXOTON ist ein stärkerer, jedoch ebenfalls geringer Rückgang von 72 meq/100g auf 67 meq/100g zu verzeichnen. Aber auch hier ist im Laufe des gesamten Versuchszeitraumes nach diesem Rückgang keine wesentliche Änderung der KAK mehr feststellbar. Dass die KAK aufgrund von Änderungen des pH-Wertes der Lösung geringfügig reduziert wurde, kann ausgeschlossen werden, da der pH der Lösung innerhalb der ersten Versuchstage von 6 auf 8 anstieg. Somit sind die Kanten negativ geladen und können zusätzlich Kationen sorbieren, wodurch sich die KAK höchstens geringfügig erhöht hätte, nicht aber verringert (Lagaly, 1993a).

Die zeitliche Entwicklung der KAK bei SWy-2 wurde für Proben verfolgt, welche über einen Zeitraum von 160 Tagen bei 50°C mit 1M KCl- Lösung behandelt wurden (Abb. 6-23). Die KAK der Ausgangssubstanz liegt bei 79 meq/100g. Während der ersten 30 Versuchstage schwanken die Werte zwischen einem Mindestwert von 70 meq/100g und einem Maximalwert von 79 meq/100g ohne erkennbaren Trend. Im weiteren Verlauf des Versuches pendelt sich die KAK mit sehr viel geringeren Schwankungen bei 79 meq/100g ein. Über die gesamte untersuchte Versuchsdauer von 160 Tagen ist in der KAK der SWy-2 Proben keine Änderung feststellbar. Die dargestellten Fehlergrenzen sind Standardabweichungen aus je zwei Einzelpräparaten. Während die mittlere KAK von SWy-2 mit der von IBECO vergleichbar ist, liegt die KAK von TIXOTON rund 10% niedriger.

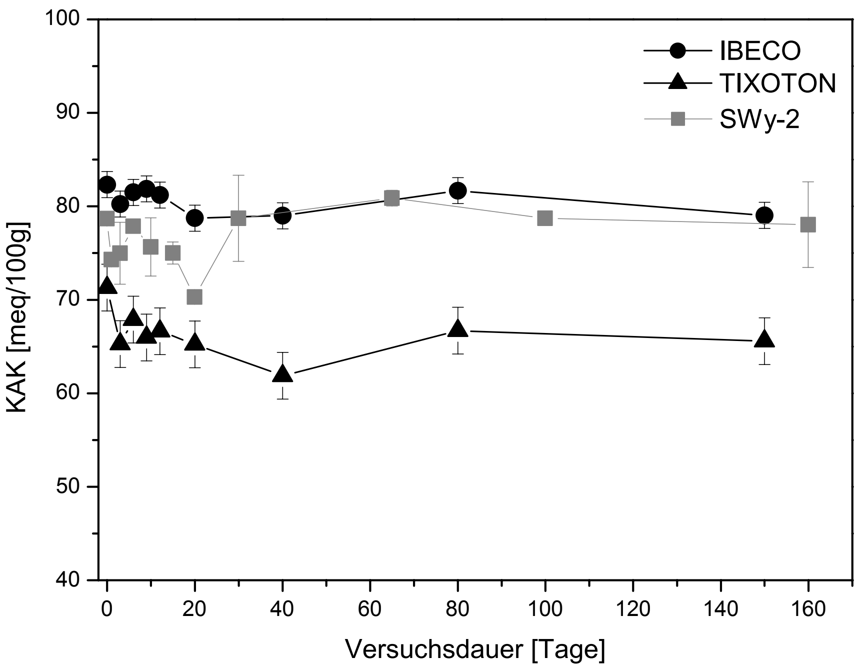


Abb. 6-23: Verhalten der KAK von IBECO und TIXOTON (Q-Lösung, 150 Tage) sowie SWy-2 (1M KCl-Lösung, 160 Tage).

Entwicklung der KAK bei aggregierten Proben

Zur Demonstration des Einflusses der Aggregatbildung auf die Sorption von Cu-TET in die Smektit-Zwischenschichten, wurde die KAK einiger undispergierter und weniger gründlich gewaschener Proben von IBECO und TIXOTON im Versuchszeitraum von 80 Tagen der KAK der dispergierten Proben gegenübergestellt.

Prinzipiell zeigen die Werte von IBECO und TIXOTON während des Versuchszeitraumes von hier 80 Tagen einen ähnlichen Verlauf wie die der gründlich gewaschenen und disaggregierten Proben (Abb. 6-24). Beide Kurven sind Schwankungen unterworfen, zeigen jedoch innerhalb des untersuchten Zeitraumes keinen erkennbaren Trend hin zu höheren oder niedrigeren KAK Werten. Auch hier liegt die KAK von IBECO rund 10 meq/100g höher als die von TIXOTON. Die Gegenüberstellung der gründlich gewaschenen und mittels Ultraschall disaggregierten Proben und der weniger gründlich gereinigten zeigt jedoch deutliche Unterschiede: Für beide Materialien ist die KAK der nur 2 mal gewaschenen Proben deutlich reduziert. Während IBECO Werte um 65 meq/100g gegenüber 80 meq/100g seiner gründlich gereinigten „Äquivalente" aufweist, liegt auch die KAK von TIXOTON mit 52 meq/100g gegenüber 65 meq/100g rund 20% niedriger. Demnach liegt auf der Hand, dass die Qualität der Entfernung überschüssigen Salzes und die Zerstörung von Aggregaten einen deutlichen Einfluss auf die KAK von Smektit besitzt. Auch die Sorption organischer Komplexe ist durch die Aggregatbildung in Salzlösung reduziert, was zur Folge hat, dass niedrigere Werte als die tatsächliche KAK gemessen werden.

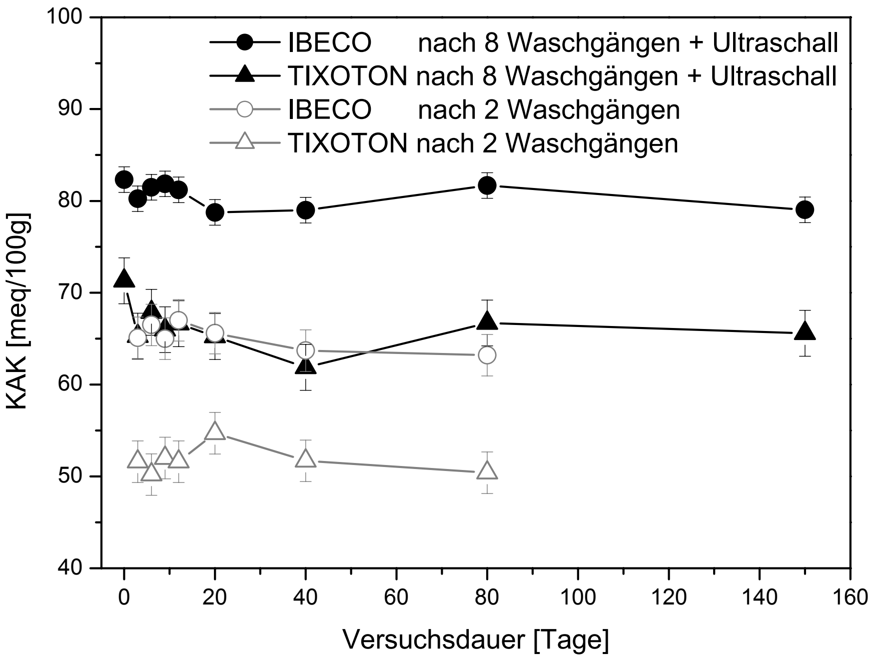


Abb. 6-24: Vergleich der KAK-Werte gründlich gewaschener und dispergierter Proben von IBECO und TIXOTON mit denen undispergierter Proben.

6.5 Untersuchung der Kristallitdicke und Kristallitgrößenverteilung

Größen wie Kristallitdicke und Kristallitgrößenverteilung der Schichtsilikate beinhalten wichtige Informationen über potentielle Kristallwachstums- und Lösungsprozesse dieser Minerale, wenn man deren Verhalten in Abhängigkeit der Versuchsdauer verfolgt. Bisher wurden die RDA-Profile der drei Bentonite dahingehend untersucht, indem gezielt die basalen Schichtabstände der Montmorillonit-Phasen (d-Werte) ausgewertet wurden, welche lediglich Informationen über die Kationenbelegung der Zwischenschichten und über das Kationenaustauschverhalten beinhalten. Die Informationen zur Kristallitdicke (Anzahl der Silikatschichten innerhalb einer „diffracting domain") und Kristallitgrößenverteilung sind jedoch in der Form und Halbwertsbreite der RDA-Reflexe enthalten. Während sich mit Hilfe der Scherrer-Gleichung aufgrund der Halbwertsbreite der Reflexe die Kristallitdicke näherungsweise abschätzen lässt, benutzt MUDMASTER die genaue Peakform zur Berechnung dieser Werte.

Am Beispiel des Wyoming-Montmorillonits SWy-2 wurden Berechnungen der Kristallitdicke, Kristallitgrößenverteilung sowie der Peakform-Parameter α und β^2 mit MUDMASTER durchgeführt und deren Verhalten in Abhängigkeit der Versuchsdauer untersucht. In diesem Zusammenhang wurde allerdings zuvor mit Hilfe der Modellierungs-Software NEWMOD-FOR-WINDOWS demonstriert, dass auch bei gleichbleibender Kristallitdicke die Breite der Peaks aufgrund ungleichmäßiger Kationenbelegung der Zwischenschichten variieren kann (siehe Abb. 6-21). Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden für die Berechnungen die RDA-Daten der dispergierten Proben des Wyoming-Montmorillonits verwendet, da diese keine Streuung in der Peaklage des Montmorillonit-001 Peaks zeigen und somit davon ausgegangen werden kann, dass deren Zwischenschichten einheitlich mit Ca^{2+} belegt sind, was für eine erfolgreiche Berechnung der o.g. Werte erforderlich ist (Eberl *et al.,* 1996) (siehe Abb. 6-20).

6.5.1 Zeitliches Verhalten der Kristallitdicke

Abb. 6-25 zeigt die zeitliche Entwicklung der mittleren Kristallitdicke (B-W-A-Methode) von Proben des Wyoming-Montmorillonits SWy-2 bei 50°C in NaCl und KCl-Lösung während eines Versuchszeitraumes von 750 Tagen. Beide Versuchsreihen von SWy-2 in NaCl- sowie in KCl-Lösung unterliegen während der Versuchsdauer geringen Schwankungen, verhalten sich jedoch unabhängig von der eingesetzten Salzlösung ähnlich. Eine deutliche Zu- oder Abnahme der mittleren Kristallitgröße in Abhängigkeit der Versuchsdauer, was Rückschlüsse auf Kristallwachstum oder -Auflösung zuließe, ist in keinem der beiden Fälle feststellbar. Die Fehlergrenzen σ_1 ergeben sich aus den Messungen zweier Präparate je Probe. Die mittlere Standardabweichung beträgt für beide Reihen, NaCl und KCl, jeweils 1,7%.

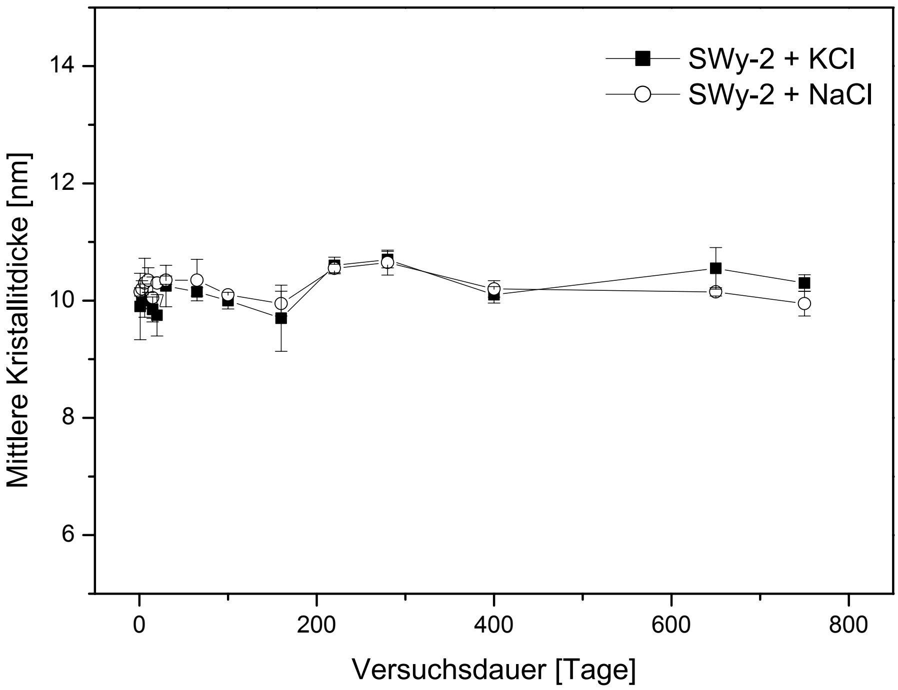


Abb. 6-25: Zeitliches Verhalten der mittleren Kristallitdicke des Wyoming-Montmorillonits in 1M KCl und 1M NaCl-Lösung über die Versuchsdauer von 750 Tagen, ermittelt mit Hilfe der B-W-A-Methode (MUDMASTER).

6.5.2 Zeitliches Verhalten der Kristallitgrößenverteilung

In Abb. 6-26 ist die zeitliche Entwicklung der Kristallitgrößenverteilung von SWy-2 nach 1 Tag, 15, 100, 400 und 650 Tagen in NaCl- und KCl-Lösung (50°C), jeweils von oben nach unten, dargestellt. Aufgetragen wurde hierbei die berechnete Kristallitgrößenverteilung der jeweiligen Probe sowie die entsprechende ideale, theoretische Lognormal-Verteilung. Beide Probenserien zeigen die größte Häufigkeit für Kristallitgrößen von 8 nm (17-18%). Gegenüber der theoretischen Lognormal-Verteilung ist bei allen Proben ein geringfügig höherer Anteil kleiner Partikel zu beobachten. In keinem der Fälle weicht die berechnete Kristallitgrößenverteilung jedoch stark von ihrer theoretischen ab. Zudem ist auch hier zwischen den unterschiedlichen Salzlösungen, welche für die Proben verwendet wurden, kein deutlicher Unterschied erkennbar. Von besonderer Bedeutung ist allerdings die Tatsache, dass die Kristallitgrößenverteilung der beiden Probenserien mit NaCl und KCl innerhalb des Versuchszeitraumes von 750 Tagen (hier bis 650 Tage dargestellt) keinerlei Änderung zeigt.

Auch die Werte der Peakform-Parameter α und β^2, also mittlere Kristallitdicke und deren Varianz, zeigen nur geringe Schwankungen und keinerlei Trend, welcher Rückschlüsse auf Mineralwachstums- oder Lösungsprozesse, verursacht durch die Salzlösung, innerhalb des Versuchszeitraumes von 750 Tagen zuließe. Es ist davon auszugehen, dass die beobachtete Streuung dem internen Fehler der Methode bzw. der Probenvorbereitung unterliegt.

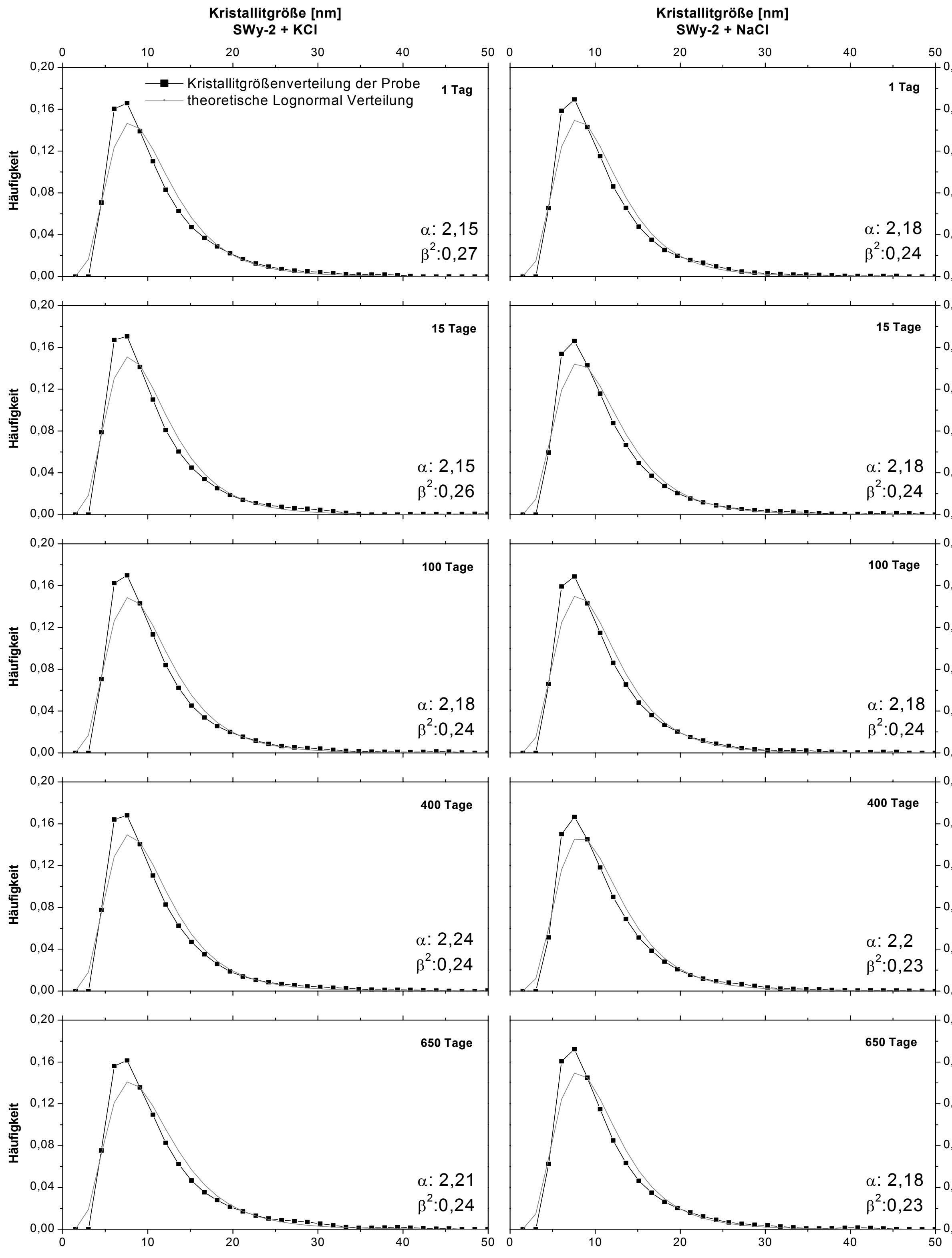


Abb. 6-26: Verhalten der Kristallitgrößenverteilung sowie der Peakform-Parameter α und β^2 des Wyoming-Montmorillonits in 1M KCl- (linke Spalte) und 1M NaCl-Lösung (rechte Spalte) als Funktion der Versuchsdauer.

6.6 Untersuchung von Mineralalterationen der Smektite in Salzlösung

Bisher wurden Austauschprozesse von locker gebundenen Kationen im Zwischenschichtraum der Smektite qualitativ und quantitativ untersucht. Mit Hilfe der Alkylammonium-Methode lässt sich die Schichtladung von Phyllosilikaten quantifizieren. Diese enthält Informationen über die Kationenbelegung von Tetraeder- und Oktaederzentralplätzen innerhalb der Kristallstruktur. Änderungen dieser Struktur durch Substitution von Kationen sind mit der Alteration der Smektite gleichzusetzen.

6.6.1 Einfluss der Salzlösung auf die mittlere Schichtladung von Smektit

Industriebentonite IBECO und TIXOTON in Q-Lösung

Das Verhalten der Schichtladung der beiden Bentonite IBECO und TIXOTON in Q-Lösung wurde zusätzlich zur maximalen Versuchsdauer von 150 Tagen auch nach je 3 Tagen und 80 Tagen untersucht (Abb. 6-27).

Obwohl die Werte der mittleren Ladungsdichte für beide Proben anfangs nach 3 Tagen Versuchsdauer geringfügig zurückgehen, steigen diese nach 80 Tagen wieder leicht an. Der Rückgang des Wertes von IBECO von 0,326 auf 0,31 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ fällt hierbei etwas deutlicher aus als bei TIXOTON (0,293 auf 0,288 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$). Der erneute Anstieg beider Kurven im letzten Intervall der Beprobung kompensiert in beiden Fällen den initialen Rückgang, so dass sich die mittlere Schichtladung über die Gesamtdauer nicht ändert. Die mittlere Schichtladung von TIXOTON bleibt in diesem Zeitraum gering unter der von IBECO.

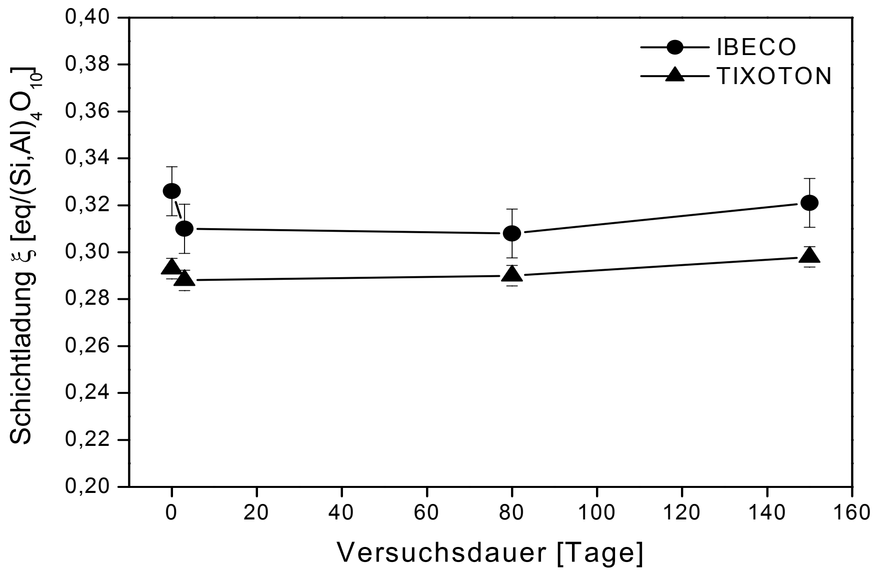


Abb. 6-27: Entwicklung der mittleren Schichtladung der Industriebentonite IBECO und TIXOTON in Q-Lösung.

Wyoming-Montmorillonit SWy-2 in 1M KCl und 1M NaCl-Lösung

Bei dem Wyoming- Montmorillonit SWy-2 wurde untersucht, inwieweit sich die Schichtladung nach 750 Tagen in 1M NaCl- und 1M KCl-Lösung bei 50°C gegenüber dem unbehandelten Material verändert (Tabelle 6-6). Die Schichtladung des Ausgangsmaterials beträgt 0,278 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$. Die Schichtladung von SWy-2 veränderte sich nach der maximalen Versuchsdauer von 750 Tagen in je 1M KCl- und 1M NaCl-Lösung bei 50°C nicht (Tabelle 6-6). In beiden Fällen liegt die gemessene Schichtladung auch nach Behandlung mit Salzlösungen bei 0.28 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ (gegenüber 0,278 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ des unbehandelten Materials).

Tabelle 6-6: Schichtladung in eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ von SWy-2 in 1M NaCl und 1M KCl für Ausgangsmaterial und nach 750 Tagen in Salzlösung

	SWy-2 + NaCl	SWy-2 + KCl
bulk Material	0,278	0,278
nach 750 Tagen Versuchsdauer	0,280	0,280

6.6.2 Einfluss der Salzlösung auf die Schichtladungsverteilung von Smektit

Industriebentonite IBECO und TIXOTON in Q-Lösung

Die Ladungsverteilung von IBECO zeigt ein eher symmetrisches Muster mit drei Häufigkeits-Maxima für das unbehandelte Ausgangsmaterial (Abb. 6-28 a). Die deutliche Ausprägung der Maxima gibt nach 3 Tagen Versuchsdauer zu Gunsten einer homogeneren Verteilung des Schichtladungsbereichs zwischen 0,22 und 0,41 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ etwas nach, jedoch tritt diese Charakteristik nach 80 Tagen wieder in Erscheinung. Das Verteilungsmuster nach 150 Tagen nimmt schließlich wieder die Charakteristik der Probe mit 3 Tagen Versuchsdauer an, mit einem geringen Anteil oberhalb von 0,41 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$. Die Lage der Häufigkeits-Maxima bleibt über die Versuchsdauer von 150 Tagen unverändert. Die beobachteten Schwankungen unterliegen dem internen Fehler der Methode und natürlichen Inhomogenitäten zwischen den einzelnen Proben. Es ist davon auszugehen, dass innerhalb der Kristallstruktur der Montmorillonit-Phase von IBECO keine Substitution oder Umverteilung von Kationen durch die Salzlösung innerhalb von 150 Tagen verursacht wurde.

Die Ladungsverteilung von TIXOTON zeigt zunächst eine deutlich asymmetrische Verteilung mit einem hohen Anteil niedrig geladener Schichten und einem geringeren Teil höher geladener (Abb. 6-28 b). Obwohl im Verlauf des Experimentes geringe Schwankungen zu verzeichnen sind, ändert sich an der Charakteristik dieser Verteilung nichts Wesentliches. Das Häufigkeitsmaximum liegt mit 29% auch nach 150 Tagen Versuchsdauer noch im Bereich der niedrig geladenen Schichten bei ca. 0,25 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$. Auch hier kann keinerlei Änderung innerhalb der Kristallstruktur, welche zu einer Änderung der Schichtladung oder Schichtladungsverteilung geführt hätte, nachgewiesen werden.

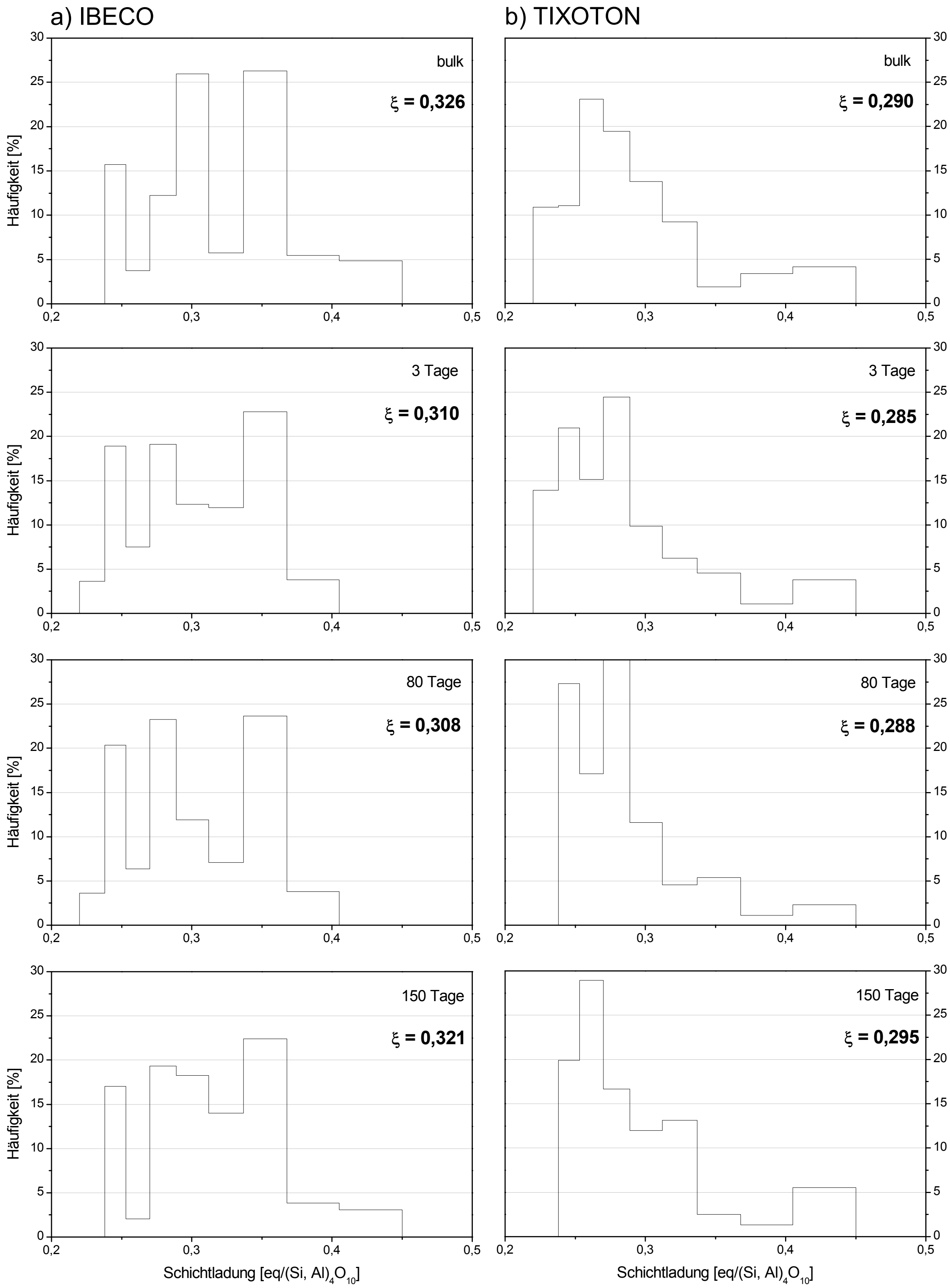


Abb. 6-28: Entwicklung der Schichtladungsverteilung von a) IBECO und b) TIXOTON in Q-Lösung, ermittelt mit Hilfe der Alkylammonium-Methode.

Wyoming-Montmorillonit SWy-2 in 1M KCl- und 1M NaCl-Lösung

Die Charakteristik der Schichtladungsverteilung von SWy-2 zeigt keine wesentlichen Änderungen in 1M KCl- und 1M NaCl-Lösung innerhalb der Versuchsdauer von 750 Tagen (Abb. 6-29). In beiden Fällen ist die Verteilung deutlich bimodal mit den gleichen Häufigkeits-Maxima wie beim unbehandelten Ausgangsmaterial bei 0,22 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ und 0,3 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$. Die einzigen geringfügigen Änderungen bestehen bei NaCl in Form eines leichten Rückgangs der Häufigkeit der mit 0,3 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ geladenen Schichten von 18 auf 13% zu Gunsten eines sehr geringen Anstiegs eines Ladungsbereichs zwischen 0,37 und 0,41 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ (mit 1%). Bei KCl hingegen geht der Ladungsbereich bei 0,25 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ zu Gunsten eines Anstiegs der Ladung von 0,23 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ (um 8%) und des Ladungsbereichs bei 0,35 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ (um 3%) leicht zurück. Da sich die Bilanzen der mittleren Schichtladung und die Grundcharakteristik der Verteilungen im Laufe des Versuchs nicht ändern, ist davon auszugehen, dass die geringen Schwankungen lediglich dem internen Fehler der Methode unterliegen. Es bleibt festzuhalten, dass die Salzlösungen auch hier keine Änderungen in Form von Kationen-Substitutionen innerhalb der Kristallstruktur verursacht haben. Die unterschiedliche Lösungschemie, die etwas höhere Versuchstemperatur sowie die deutlich längere Versuchsdauer als bei der Versuchsreihe mit IBECO und TIXOTON haben diese Eigenschaften der 3 Montmorillonite nicht unterschiedlich beeinflusst.

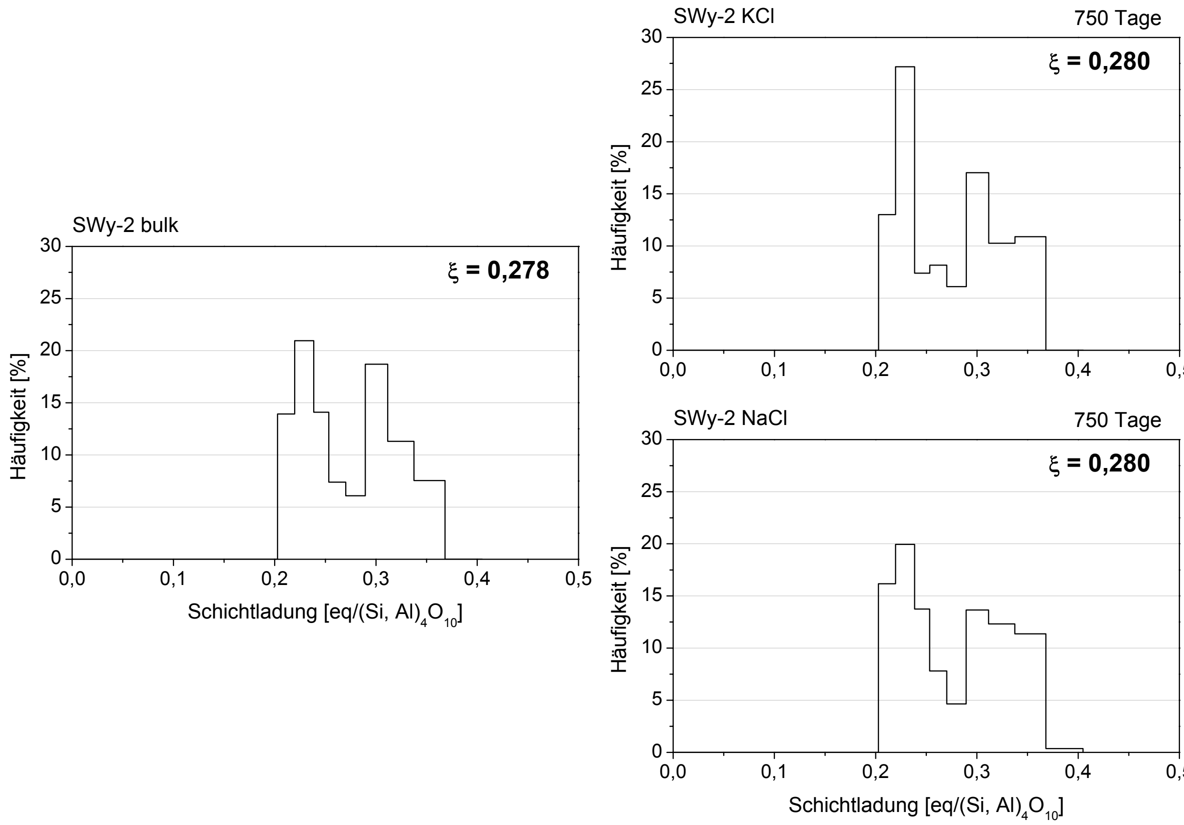


Abb. 6-29: Schichtladungsverteilung des Wyoming-Montmorillonits SWy-2. Bulk Material und nach 750 Tagen in 1M KCl und 1M NaCl, 50°C.

6.7 Vergleich der experimentell untersuchten Bentonite

Die Liste der Unterschiede zwischen den drei untersuchten Bentoniten hält sich in Grenzen. Sie äußern sich in Form teilweise geringfügig unterschiedlicher Absolutwerte bestimmter Eigenschaften wie Quellvolumen in Wasser, KAK, Schichtladung und Schichtladungsverteilung vor Behandlung mit den Salzlösungen. TIXOTON zeigt die niedrigste KAK, IBECO die höchste Schichtladung und SWy-2 das größte Quellvermögen in Wasser. Die Gemeinsamkeiten aller vorgestellter Bentonite erstrecken sich auf alle Untersuchungen bezüglich ihrem Verhalten in Salzlösungen, und zwar unabhängig von der Lösungschemie und Temperatur. Das Quellvolumen ist deutlich reduziert, der Kationenaustausch wird durch Aggregatbildung behindert, was jedoch mit Hilfe von Ultraschall wieder hergestellt werden kann. Es sind keine Änderungen der Mineralphasen und deren Eigenschaften unter niedrigtemperierten Bedingungen über die Versuchsdauer feststellbar. Ebenso gibt es keine Hinweise auf Wachstum oder Auflösung der Smektite in den Salzlösungen.

Tabelle 6-7: Vergleich der Eigenschaften der drei Bentonite IBECO, TIXOTON und SWy-2

Eigenschaften	Unterschiede	Gemeinsamkeiten
Lösungs-Feststoffchemie	• SWy-2 setzt mehr Si in die Lösung frei. • Bei SWy-2 geringe Freisetzung von Mg in Lösung feststellbar.	• Mobile Elemente: Si • Keine Änderung des pH und der Konzentrationen von Ca, Al nach initialem Anstieg.
Quellverhalten	• SWy-2 zeigt in H_2O das größte Quellvolumen	• Quellvermögen in Salzlösung stark reduziert • Aggregatbildung
Kationenaustausch	• TIXOTON weist die niedrigste KAK auf	• Zwischenschicht-Kationentausch findet statt, in Salzlösung durch Aggregate jedoch reduziert. Reversibel! • Keine Änderung der KAK über die Versuchsdauer.
Schichtladung	• IBECO hat die höchste Schichtladung. • Geringe Unterschiede der Schichtladungsverteilung zwischen den drei Bentoniten	• Keine Änderung der Schichtladung und Schichtladungsverteilung über die Versuchsdauer.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER LABORVERSUCHE

Die Lösungschemie der Salzlösungen von IBECO, TIXOTON und SWy-2 zeigt Hinweise auf eine Mineralauflösung in geringem Umfang innerhalb der Versuchsdauer von 150 Tagen bei IBECO und TIXOTON (25°C) bzw. 750 Tagen bei SWy-2 (50°C). Da keine Hinweise auf die Auflösung von Smektit an Hand der Analyse der Kristallitgröße und Kristallitgrößenverteilung gefunden wurden, ist davon auszugehen, dass es sich um Auflösungserscheinungen akzessorischer Mineralphasen wie Calcit, Quarz (bzw. amorphes SiO_2) und Feldspat handelt. Dies geht mitunter aus der nicht-stöchiometrischen Freisetzung von Si^{4+} und Al^{3+} bzw. Ca^{2+} (bei IBECO) hervor. Alle Änderungen in der Lösungschemie sind sehr gering und treten innerhalb der ersten Versuchstage auf. Die Analyse der Feststoffchemie von IBECO und TIXOTON zeigt lediglich Austauschreaktionen von Kationen in den Zwischenschichten der Smektitphasen. Alle experimentell untersuchten Bentonite zeigen deutliche Aggregatbildung in Kontakt mit Salzlösung. Die Aggregatbildung reduziert die Quellung und behindert den Kationenaustausch, was durch die Enslin-Neff-Methode, das Verhalten der basalen Schichtabstände und die Modellierung mit NEWMOD-FOR-WINDOWS gezeigt werden konnte. Dieser Effekt ist jedoch reversibel und die ursprünglichen Eigenschaften des Materials können durch zusätzliche Maßnahmen zur Entfernung des Salzes aus den Proben und mechanische Disaggregation wieder hergestellt werden. Die permanente Schichtladung ist vom Effekt der Aggregatbildung nicht betroffen. Es treten innerhalb des Versuchszeitraumes keine mikrostrukturellen oder chemischen Änderungen der Smektite auf, was durch die Konsistenz der Schichtladung, Schichtladungsverteilung, KAK und röntgendiffraktometrischer Untersuchungen begründet ist. Die Salzlösungen haben unter den gewählten Bedingungen keinen Einfluss auf die Kristallstruktur und wirken nicht destruktiv. Es treten keine Alterationen oder Alterationsprodukte der Smektitphasen auf. Die verschiedenen verwendeten Salzlösungen beeinflussen jedoch das Partikelverhalten der Smektite vorübergehend in sehr ähnlicher Weise.

7 Langzeit-Stabilität von Bentonit unter salinaren Bedingungen in der Natur

Auch wenn im bisher beobachteten Versuchszeitraum von rund 2 Jahren keine signifikanten Alterationserscheinungen der Smektite in Salzlösungen beobachtet werden konnten, so ist die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf solche Zeiträume, wie sie von den Behörden im Sinne einer Langzeitsicherheit gefordert werden, problematisch. In diesem Kapitel werden daher Ergebnisse von Untersuchungen verschiedener Gesteinstypen einer Alterationssequenz der Lago-Pellegrini-Bentonitlagerstätte in Argentinien präsentiert, welche wichtige Informationen über die Bildungsbedingungen von Smektit und damit verbundener Alterationsprozesse in natürlicher Umgebung beinhaltet. Diese Ergebnisse sind für die Frage der Stabilitätsbeziehungen von Smektit in salzreicher Umgebung und für die Thematik der Verwendung von Bentonit als Versatzmaterial bei der Entsorgung schwach- und mittelradioaktiver Abfälle in Salzgesteinen von besonderer Relevanz, da sie verdeutlichen, dass Bentonite in salinarer Umgebung (in Salzlösungen und im Kontakt mit Salzgesteinen) über die von den Behörden geforderten Zeiträume stabil bleiben können.

Vier besondere Kriterien machen gerade dieses Fallbeispiel im Zusammenhang mit der Thematik der vorgestellten Arbeit besonders wichtig:

- Der Bentonit weist einen außergewöhnlich hohen Reinheitsgrad von über 95% Montmorillonit-Gehalt auf.
- Innerhalb der Formation ist eine Alterationssequenz vom vulkanischen Ausgangsmaterial hin zu fast reinem Montmorillonit in verschiedenen Stadien konserviert. Diese Sequenz beinhaltet wichtige Informationen über die Bildung von Montmorillonit und Alterationsprozesse des Materials in Salzlösungen.
- Die Bildung dieses Bentonits fand in Meerwasser statt, was durch die einheitliche Belegung der Zwischenschichten von Smektit mit Na und das Vorhandensein von Evaporiten (Salzgesteinen) belegt ist.
- Der Bentonit steht seit seiner Bildung im unmittelbaren Kontakt zu Evaporiten und ist in dieser Form stabil geblieben.

Die Ergebnisse der Mineralogie (RDA und REM) verdeutlichen den Alterationsgrad der verschiedenen Gesteinstypen und somit die sich daraus ergebende Alterationssequenz aufgrund der Intensität der Montmorillonit-001 Reflexe und der Art Vergesellschaftung der Mineralphasen in den Gesteinen. Die Untersuchung der Feststoffchemie zeigt, welche Elemente im Laufe der Alteration in Salzlösung mobilisiert werden. Die Ergebnisse der Schichtladung und Schichtladungsverteilung verschiedener Proben innerhalb der Sequenz zeigen, dass nach der Bildung des Bentonites nur noch Zwischenschicht-Kationen-Austauschprozesse im Kontakt mit Salzgesteinen stattfinden, jedoch keine weiteren Mineraltransformationen der Montmorillonite.

7.1 Mineralogie

Abb. 7-1 zeigt RDA-Profile von Texturpräparaten der Gesamtfraktion von Proben des Ganges, des Schiefers, des Bentonites und vom Kontaktbereich einer Gipsader. Alle Präparate enthalten die gleiche Menge Material.

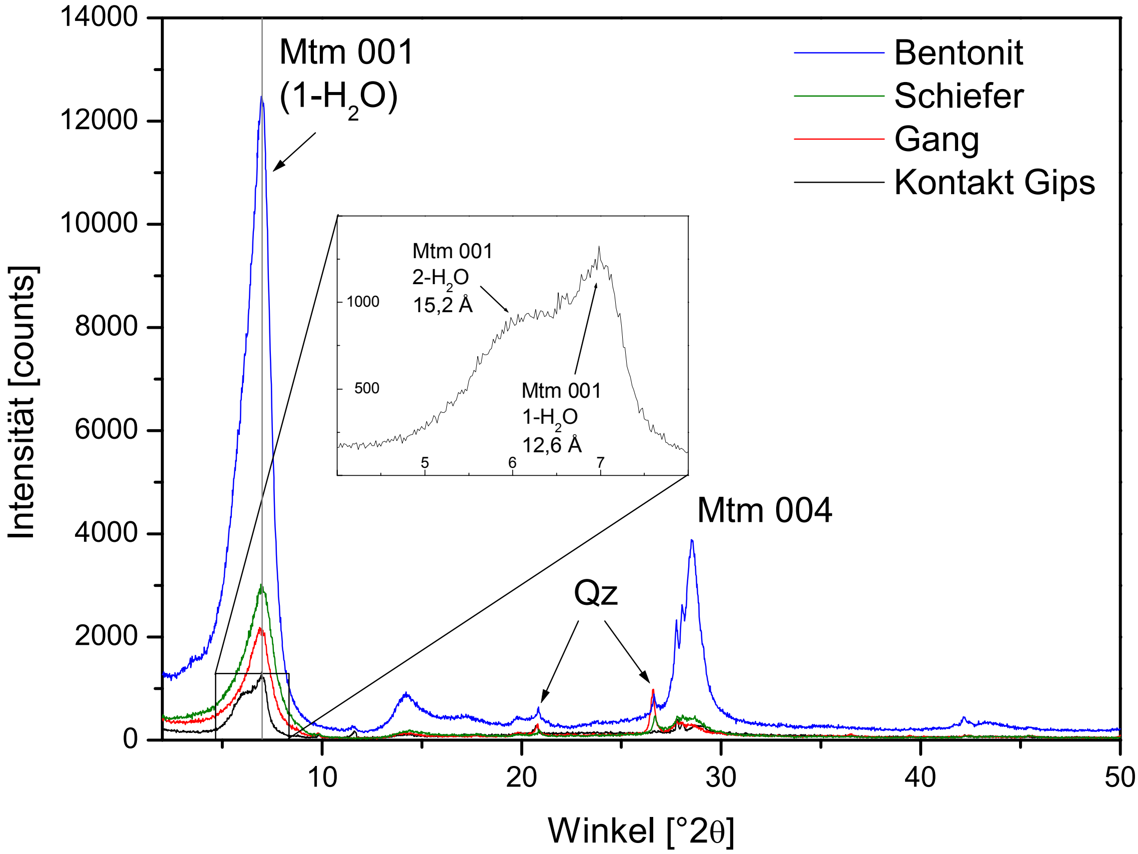


Abb. 7-1: RDA Profile der unterschiedlichen Lago-Pellegrini-Proben. Die Ausschnittvergrößerung zeigt die unterschiedliche Belegung der Zwischenschichten der Probe aus dem Kontakt mit einer Gipsader durch einwertige (Na) und zweiwertige Kationen (Ca) an Hand der d-Werte für 1-H_2O und 2-H_2O Hydrationsstufen.

Bentonithorizont an der Basis der Abfolge

Die Bentonit-Basis hat einen Montmorillonit-Gehalt von rund 95% und weist somit gegenüber allen anderen beprobten Gesteinstypen den größten Reinheitsgrad auf. Als begleitende Mineralphasen wurde lediglich Plagioklas (Albit) und Quarz in sehr geringen Mengen mittels RDA festgestellt. Die Zwischenschichten des Montmorillonits sind fast ausschließlich mit Na belegt und bilden entsprechend eine 1-H_2O Hydrationsstufe. Die hohe Intensität des 001-Reflexes von Montmorillonit im RDA-Diagramm deutet ebenfalls auf den hohen Reinheitsgrad hin. Im REM Bild sind deutlich unregelmäßig umrandete Montmorillonit-Flocken zwischen 2 und 10µm Durchmesser zu erkennen (Abb. 7-2). Da in diesem Bild wie in zahlrei-

chen anderen Aufnahmen dieser Probe keine akzessorischen Mineralphasen gefunden wurden und solche nur an Hand der RDA Profile identifiziert werden konnten, ist die REM Aufnahme repräsentativ für den hohen montmorillonitischen Reinheitsgrad dieses Materials.

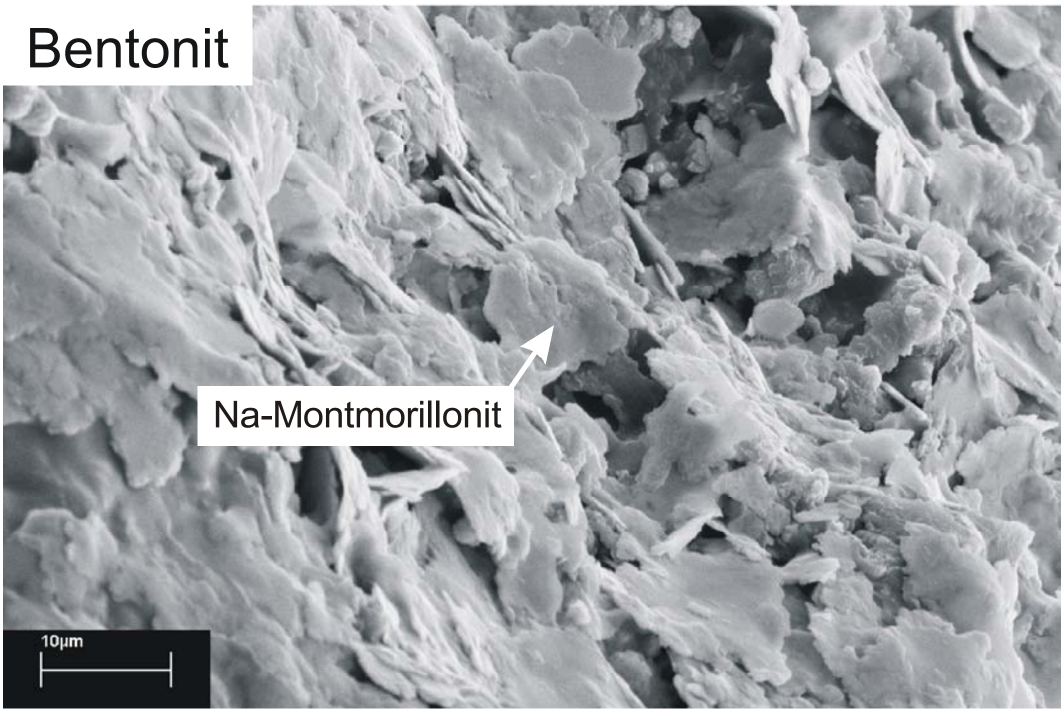


Abb. 7-2: REM Aufnahme einer Probe des Basis-Bentonites. Außer unregelmäßig umrandeten Na-Montmorillonit- Flocken sind keine weiteren Mineralphasen zu erkennen. (Aufnahme: A. Schleicher).

Bentonit- reiche Schiefer

Die über der Bentonit-Basis liegenden Schiefer enthalten mitunter dünne, unalterierte Aschelagen. Innerhalb der Bentonit- reichen Schiefer sind ebenfalls Biotit, Plagioklas und Quarz als Akzessorische Mineralphasen enthalten (Abb. 7-1). Der 001-Reflex von Montmorillonit liegt, wie auch bei der Probe aus der Bentonit- Basis, bei 12,7 Å, entsprechend einer Belegung der Zwischenschichten mit Na. Allerdings erreicht die Intensität dieses Reflexes nur noch etwa 25% der Intensität der Bentonit-Probe.

Gangfüllung

Die Gangfüllung enthält als akzessorische Mineralphasen ebenfalls Quarz, Biotit und Plagioklas. Im REM Bild einer Probe der Gangfüllung sind neben unregelmäßig umrandeten Montmorillonit-Flocken blockige Albit-Kristalle sowie stängelige Zeolite (Heulandit) erkennbar (Abb. 7-3). Der Reinheitsgrad (relativer Montmorillonit-Gehalt) sowie der Alterationsgrad dieses Gesteinstyps ist somit geringer als der des Bentonits und der Schiefer. Auffällig ist auch die geringe Intensität des 001-Montmorillonit-Peaks mit nur noch rund 15% der Intensität des 001-Peaks der Probe aus der Bentonit-Basis (Abb. 7-1). Auch hier sind jedoch die Zwischenschichten mit Na^+ belegt.

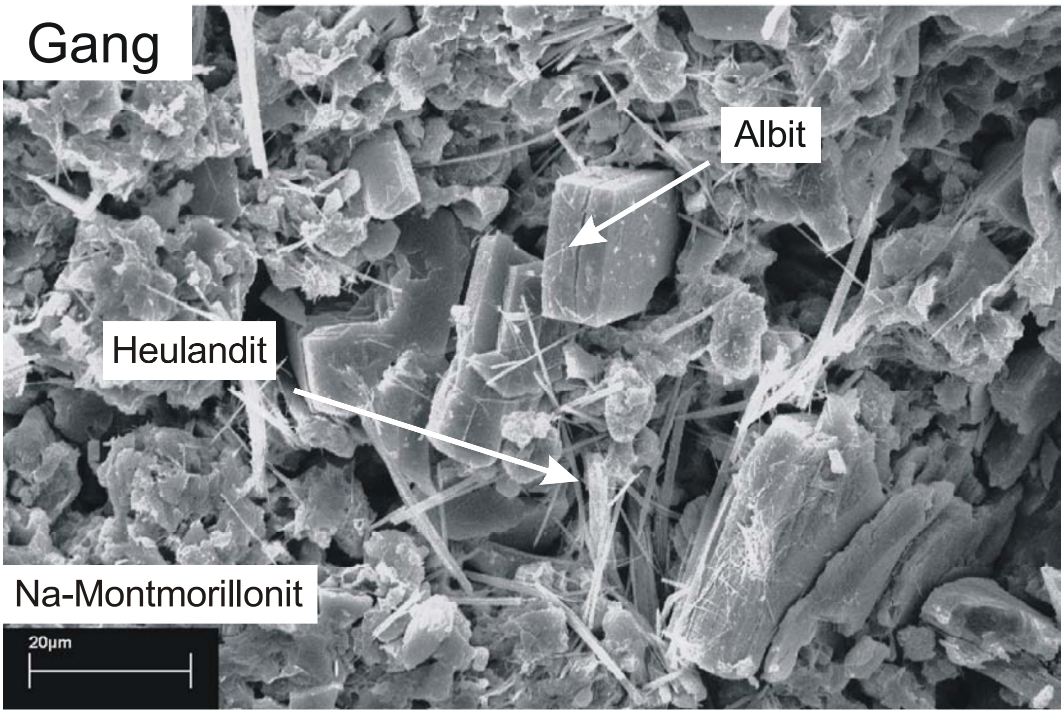


Abb. 7-3: REM Aufnahme einer Probe der Gangfüllung. Neben unregelmäßig umrandeten Na-Montmorillonit-Flocken sind blockige Albit-Kristalle und stängelige Heulandit-Nadeln zu erkennen, welche teils frei in einen Porenraum und teils auf Feldspatkristallen aufgewachsen sind. (Aufnahme: A. Schleicher).

In der Ausschnittvergrößerung dieser Aufnahme sind deutlich die Zeolitnadeln erkennbar, welche auf einen Albitkristall aufgewachsen sind (Abb. 7-4). Am Sockel der Fasern heften sich flockige Montmorillonit-Plättchen an, welche auch einzelne Fasern teils miteinander verweben. Das Wachstum der Zeolite muss später als das des Feldspates stattgefunden haben. Das Gleiche gilt für den Montmorillonit, welche zumindest zeitgleich mit den Zeoliten kristallisierte, möglicherweise später.

Bentonit im Kontakt mit Gips

Auffällig im RDA-Diagramm der Probe aus der Kontaktaureole einer Gipsausscheidung ist die Zwischenschichtbelegung eines Teils des Montmorillonits mit Ca, erkennbar an der zusätzlichen 2-H_2O Hydrationsstufe bei 15,2 Å (Abb. 7-1, Ausschnittvergrößerung). Die Bildung einer Wechsellagerung aus einwertigen und zweiwertigen Kationen kann ausgeschlossen werden, da beide Hydrationsstufen diskrete Peaks bilden. Neben Albit enthält die Probe erwartungsgemäß etwas Gips. Aufgrund der geringen Menge verfügbaren Probenmaterials fällt hier die Intensität des 001-Reflexes von Montmorillonit geringer aus und kann nicht mit den Intensitäten der anderen Proben verglichen werden. Im REM Bild ist der Kontakt der typisch unregelmäßig umrandeten, leicht ausgefransten Montmorillonit-Plättchen mit großen, faserigen Gipskristallen zu erkennen (Abb. 7-5).

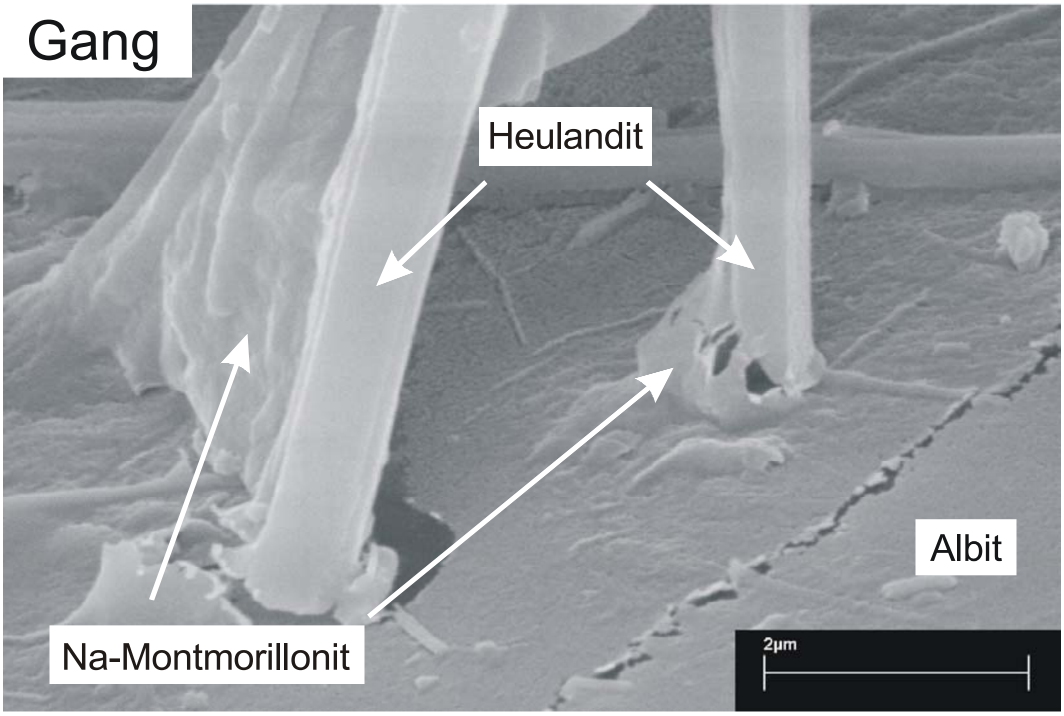


Abb. 7-4: Stängelige Heulandit-Nadeln sind auf einen Albitkristall aufgewachsen. Am Sockel der Zeolitnadeln heften sich dünne Montmorillonit-Plättchen, welche diese teils auch miteinander verweben. (Aufnahme: A. Schleicher).

Ausgehend von der mineralogischen Zusammensetzung der Proben und der Beobachtungen an Hand der REM Aufnahmen der Gangfüllung ergibt sich eine Sequenz verschiedener Alterationsgrade der Gesteinstypen, wobei die Gangfüllung am wenigsten alteriert wurde und noch Fragmente des vulkanischen Ausgangsmaterials enthält. Der Bentonit an der Basis der Abfolge ist am stärksten alteriert und weist die höchste Reife auf. Die Schiefer sind als intermediär einzustufen.

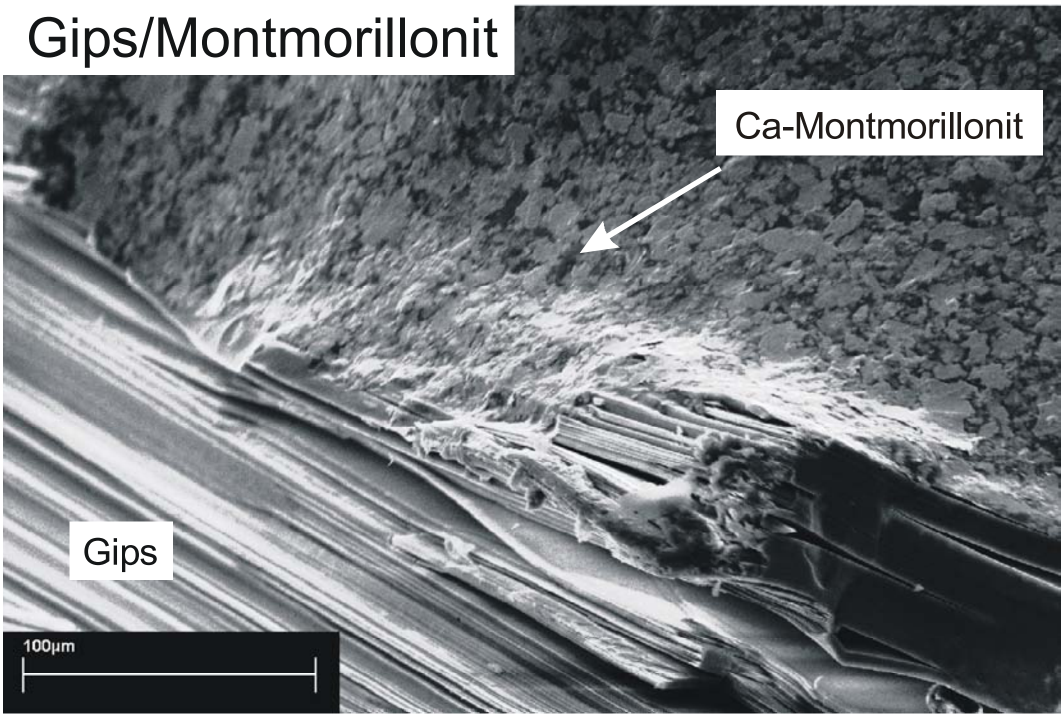


Abb. 7-5: REM Aufnahme einer Probe aus dem Kontakt mit einer Gipsader. Die Montmorillonit-Zwischenschichten sind nur im Bereich weniger Millimeter mit Ca^{2+} belegt. (Aufnahme: A. Schleicher).

7.2 Chemische Zusammensetzung

Aus Proben innerhalb der Alterationssequenz Gangfüllung → Schiefer → Bentonit wurden chemische Aufschlüsse hergestellt und deren chemische Zusammensetzung mittels ICP-MS und ICP-AES bestimmt. Die Daten wurden von Laurence Warr zur Verfügung gestellt.

Alle Proben der 3 verschiedenen Gesteinstypen enthalten auffällig viel Si, nämlich zwischen 60 und 80%, was auf eine felsische, Si- reiche Zusammensetzung des vulkanischen Ausgangsmaterials hindeutet (Abb. 7-6). Innerhalb der Alterationssequenz geht der relative Si-Gehalt um rund 20% zurück. Keine Unterschiede in den Elementgehalten der verschiedenen Gesteinstypen sind bei Ca (0,2 – 2%) und Na (2,5 – 4%) zu verzeichnen. Bezüglich K ergeben sich deutliche Unterschiede dahingehend, dass der sehr reine Basis-Bentonit mit nur 0,2 – 0,4% am wenigsten K enthält. Demgegenüber enthalten die Schiefer-Proben sowie die Gangfüllung rund das 7 – 8-Fache mit 1,4 – 1,6%. Die deutlichsten sequenziellen Unterschiede ergeben sich aus den Gehalten von Al und Mg. Der Basis-Bentonit enthält rund 20% Al und 3 – 3,5% Mg. Intermediäre Gehalte von Al und Mg zeigen die Schiefer mit etwa 15 – 17% Al und 1,8 – 2,5% Mg. Die geringsten Al- und Mg-Gehalte weist die Gangfüllung mit rund 12 – 16% Al und 0,9 – 1,2% Mg. Ähnlich wie Mg verhält sich der Fe-Gehalt, wobei der Basis-Bentonit und der Schiefer mit rund 4,5 – 6% den höheren Anteil enthalten und die Gangfüllung mit 2 – 3% nur etwa die Hälfte.

Die chemische Zusammensetzung weist somit deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Gesteinstypen auf. Auffällig ist hierbei, dass die stärker alterierten Gesteine (Bentonit und Bentonit- reiche Schiefer) mit dem höheren montmorillonitischen Reinheitsgrad gegenüber der weniger alterierten Gangfüllung an leicht mobilisierbaren Kationen wie K und Si verarmt sind. Kalium wird generell bei Verwitterungsprozessen von K^{+}- haltigen Mineralen Kalifeldspat und Glimmern freigesetzt (Müller-Vonmoos & Kohler, 1993). Ebenso nimmt der Si^{4+}-Gehalt bei der Alteration von Feldspäten zu Schichtsilikaten ab, da diese das geringere Si:O-Verhältnis aufweisen. Demgegenüber nimmt der relative Gehalt an Al, Mg und Fe mit fortschreitender Alteration zu. Wahrscheinlich ändert sich der absolute Al^{3+}-Gehalt innerhalb der Alterationssequenz nicht, da Meerwasser als externe Al-Quelle kaum in Frage kommt. Dagegen ist Mg^{2+} sowohl in Meerwasser als auch in den basischen Komponenten des Ausgangsmaterials (Asche) vorhanden. Beinhaltet die relative Zunahme des Mg-Gehaltes im Zuge der Alteration ebenso eine absolute, ist dies durch den Einbau von Mg in die Oktaederschichten der sich bildenden Montmorillonite zu erklären.

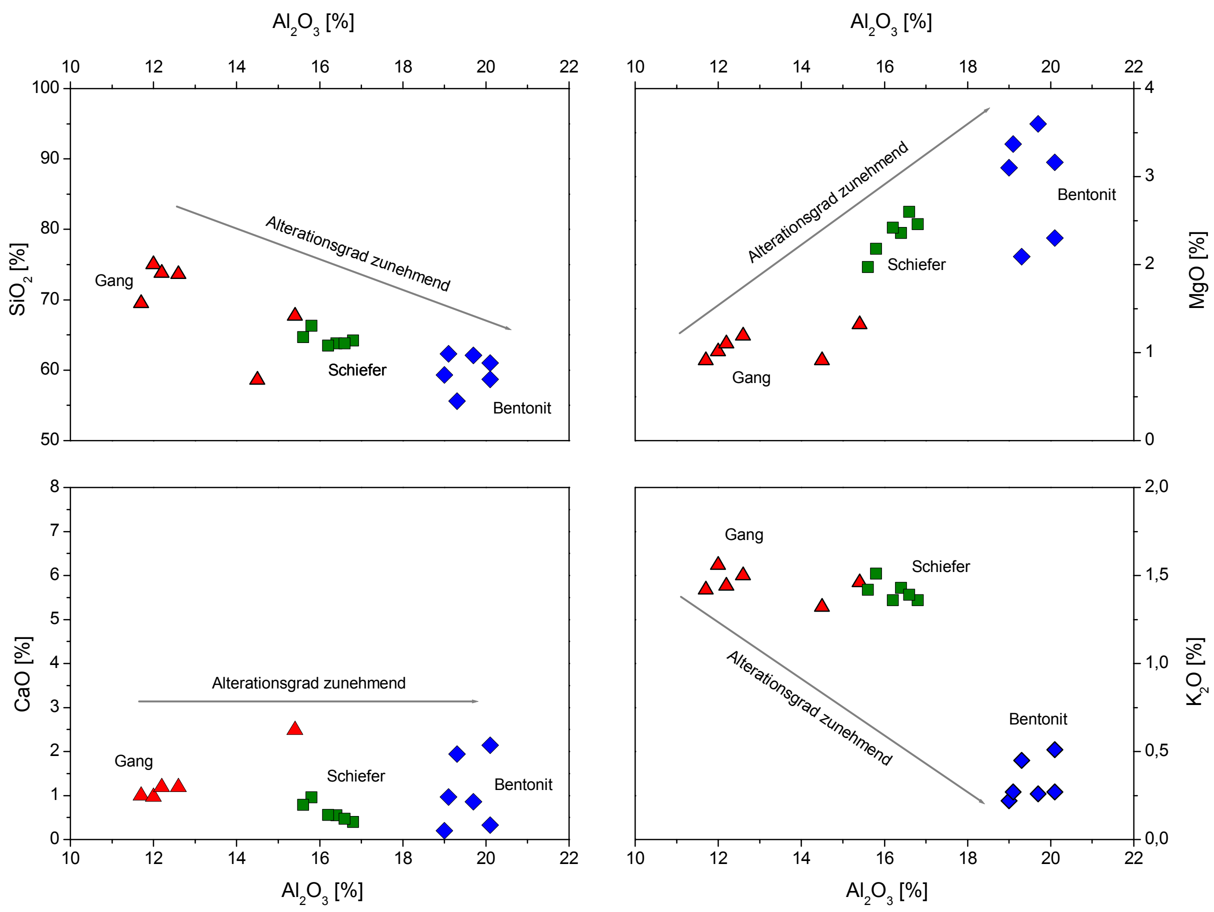


Abb. 7-6: Relative Oxidgehalte der Elemente Al, Si, Mg, Ca und K der drei Lago-Pellegrini Gesteinstypen der Alterationssequenz Gangfüllung → Schiefer → Bentonit.

7.3 Schichtladung und Schichtladungsverteilung

Die Schichtladung wurde für 4 verschiedene Gesteinstypen des Lago-Pellegrini-Formation bestimmt. Zusätzlich wurden zu den Gesteinstypen der Alterationssequenz Gangfüllung → Schiefer → Bentonit auch eine Bentonit-Probe aus dem unmittelbaren Kontaktbereich zu einer grobkristallinen Gipsader (mm- Bereich) untersucht.

Bei Betrachtung der mittleren Ladungsdichte dieser 4 Proben fallen Übereinstimmungen für den Basis-Bentonit und den Bentonit im Kontakt mit der Gipsader auf. Beide Schichtladungen fallen mit 0,26 – 0,27 relativ niedrig aus und stimmen gut mit den für den Wyoming-Montmorillonit SWy-2 beobachteten Werten überein (einem ebenfalls natürlichen Bentonit mit hohem Reinheitsgrad von über 75% Montmorillonit-Gehalt) (Abb. 7-7). Auch die Ladungsdichte der Gangfüllung und des Bentonit- reichen Schiefers stimmen mit einem Wert von 0,3 sehr gut überein, fallen jedoch höher aus als bei den beiden anderen Proben.

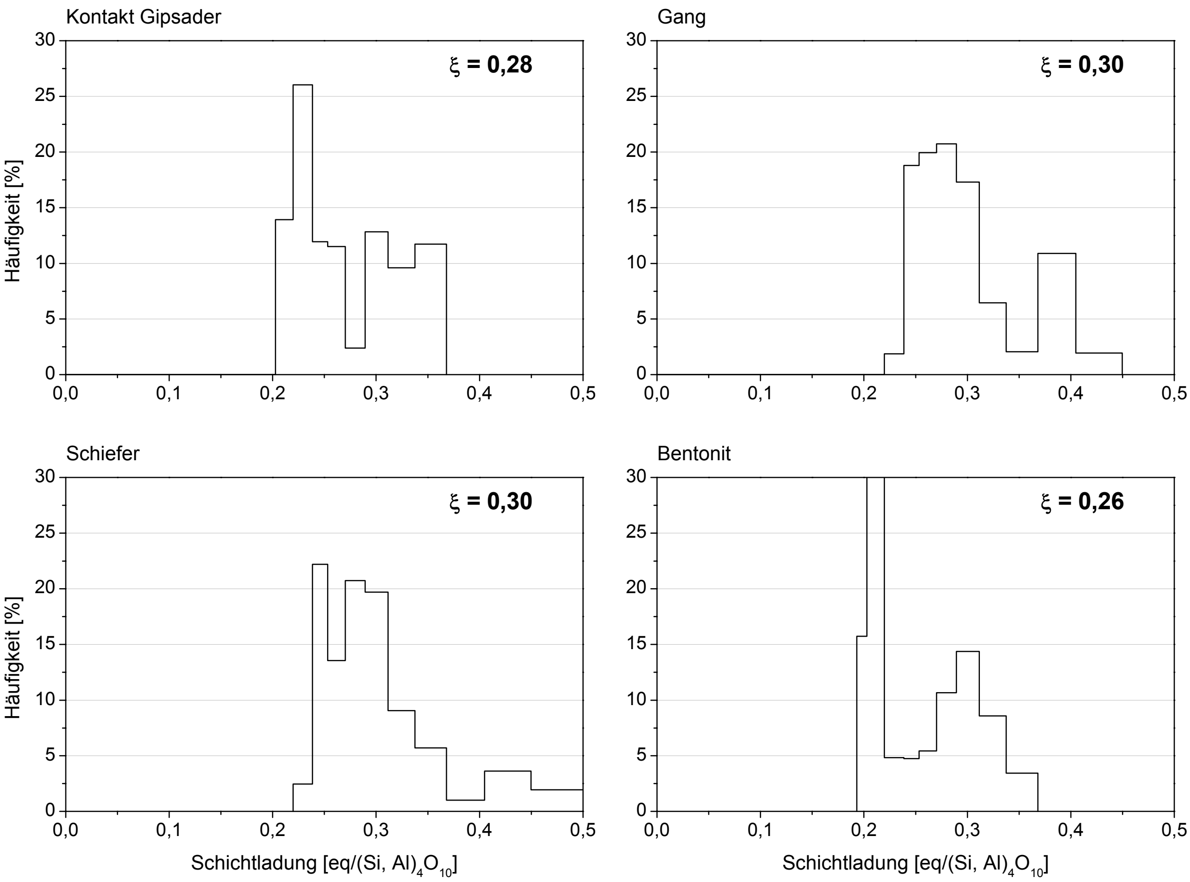


Abb. 7-7: Schichtladung und Schichtladungsverteilung der Smektite innerhalb der 4 Gesteinstypen der Lago-Pellegrini-Formation.

Bei Betrachtung der Schichtladungsverteilung ergeben sich ähnliche Verteilungsmuster innerhalb der beiden Gruppen von Proben, welche sich durch die Übereinstimmung der mittlere Ladungsdichte charakterisieren. Sowohl die Probe aus dem Kontaktbereich mit Gips sowie des Basis-Bentonits zeigen eine eher bimodale Verteilung der Häufigkeit diskreter Ladungen, jeweils mit der größten auftretenden Häufigkeit um 0,2 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ mit jeweils 26 – 30%. Dieses Maximum ist besonders beim reinsten Bentonit aus der Basis der Abfolge ausgeprägt, gefolgt von einem zweiten Maximum bei 0,3 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$. Die Verteilung bei der „Kontakt“- Probe fällt dagegen etwas homogener aus, wodurch sich eine geringfügig höhere Ladungsdichte ergibt. Der Bereich, über welchen sich die diskreten Ladungen erstrecken, ist jedoch in beiden Fällen mit einem Minimum von 0,2 und einem Maximum von 0,37 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ gleich.

Die Ladungsverteilung der beiden anderen, höher geladenen Proben ist insgesamt homogener mit einem weniger klar definierten Häufigkeitsmaximum bei ca. 0,18 – 0,3 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ mit rund 20 – 22%. Die Ladungsverteilung der Gangfüllung zeigt nochmals einen Anstieg der Häufigkeit zischen 0,37 und 0,4 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ (11%), wogegen der Schiefer einen geringen Anteil (< 5%) von Schichten aufweist, welche höher als 4,5 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ geladen sind. Obwohl die Ladungsdichte für alle untersuchte Proben innerhalb des für Smektite typischen Bereichs liegt, enthalten die weniger alterierten Proben des Gangs und der Schiefer eine Komponente mit einer geringfügig höheren Ladungsdichte, etwa Vermiculit, welche durch die Alteration von Biotit häufig entsteht. Diese Bereiche oberhalb von 4 – 4,5 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$ könnten auf die Anwesenheit einer geringen Menge Vermiculit hindeuten (Malla & Douglas, 1987). Vermiculit konnte durch RDA zwar nicht als diskrete Mineralphase eindeutig identifiziert werden, jedoch konnten auch keine Hinweise gefunden werden, welche dessen Existenz widerlegen. Auffällig bei der Schichtaufweitung der Probe aus der Gangfüllung war außerdem, dass es bereits bei kurzen Alkyl-Kettenlängen zur Ausbildung eines weiteren diskreten RDA-Reflexes neben dem typischen Smektit-Reflex kam. Die Schichtaufweitung dieser diskreten höher geladenen Schichtsilikatphase erfolgte nicht stufenweise, wie es für Smektite bisher typischerweise beobachtet wurde, sondern kontinuierlich (Abb. 7-8). Diese Art der Schichtaufweitung ist meist bei Vermiculiten, Illiten und anderen glimmerartigen Schichtsilikaten zu beobachten (Lagaly & Weiss, 1970a, c). Eine eindeutige Identifikation der hoch geladenen Schichtsilikatphase ist auf diesem Wege nicht möglich, da sowohl Illit wie auch Vermiculit eine ähnliche Schichtaufweitung zeigen, sofern beide Phasen nebeneinander vorliegen (Laird, 1994).

Die Schichtladung geht innerhalb der Alterationssequenz leicht zurück. Die Schichtladungsverteilung zeigt im Zuge dieses Rückganges eine Zunahme der Häufigkeit niedrig geladener Schichten. Die Schichtladungsverteilung des reinen Bentonits und der Probe aus dem Kontaktbereich zu Gips zeigen ähnliche Charakteristika. Nach der Bildung des Montmorillonits im Zuge der Alteration vulkanischer Asche findet lediglich ein Austausch locker gebundener Zwischenschichtkationen entsprechend dem Kationen-Angebot (Ca^{2+} in Gips) in sehr kleinem Maßstab statt und keine weitere Alteration.

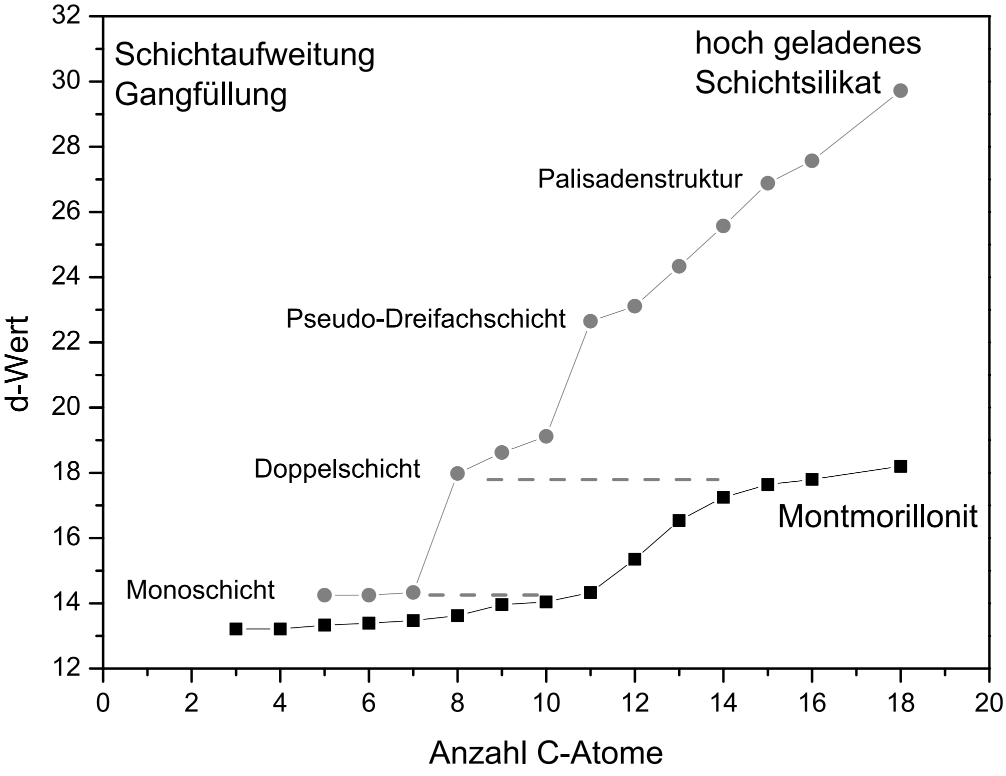


Abb. 7-8: Schichtaufweitung von Montmorillonit und einer hoch geladenen Schichtsilikatphase (Illit bzw. Vermiculit) innerhalb der Gangfüllung durch Alkylammonium-Moleküle.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Der argentinische Lago-Pellegrini-Bentonit wurde als natürliches Fallbeispiel für eine geologisch relevante Langzeitstabilität herangezogen, da sich aufgrund der geologischen Rahmenbedingungen im Gelände sowie durch zusätzliche chemische und mineralogische Untersuchungen Rückschlüsse auf die Entstehungsbedingungen von Bentonit sowie Alterationsprozesse in Salzlösung ziehen lassen, was für die nachträglich industriell „manipulierten" und teils zusammengemischten Bentonite nicht mehr möglich ist.

Der Lago-Pellegrini-Bentonit wurde durch Alteration vulkanischer Asche vor rund 65 Millionen Jahren in einem flach-marinen Milieu gebildet (Vallés & Giusiano, 2001). Innerhalb der Gangfüllung sind teilweise vulkanische Aschepartikel konserviert. Es lassen sich drei unterschiedliche Stadien der Alteration des vulkanischen Ausgangsmaterials unterscheiden. Die am stärksten alterierten Bentonite and der Basis der Abfolge sind an leicht löslichen Elementen wie Si und K verarmt, jedoch entsprechend an weniger leicht löslichen Elementen wie Al, Mg und Fe angereichert. Die REM Aufnahmen der Gangfüllung zeigen die Reihenfolge der Mineralisationen, wo im Zuge der Alteration zunächst Zeolite entstanden sind und danach erst Montmorillonit. Gipsausscheidungen und die Existenz von Evaporiten im Hangenden der Abfolge deuten auf eine Migration von Fluiden mit erhöhter Salzkonzentration durch die Abfolge hin. Alle Bentonite führen Na-Montmorillonit als Hauptbestandteil. Nur im unmittelbaren Kontaktbereich zu Gips sind die Zwischenschichten des Montmorillonits mit Ca^{2+} belegt. Die Schichtladung und Schichtladungsverteilung ist hiervon jedoch nicht betroffen. Es handelt sich auch hier lediglich um Austauschreaktionen in den Zwischenschichten. Die Lago-Pellegrini-Formation erlaubt einen Einblick in einen progressiven Alterationsprozess von vulkanischer Asche in Salzlösung, an dessen Ende ein nahezu reiner Na-Montmorillonit steht.

8 Diskussion

Für einen effektiven Einsatz von Bentonit als Versatzmaterial bei der Entsorgung schwach- und mittelaktiver Abfälle in Salzbergwerken ist es erforderlich, dass das Material über sehr lange Zeiträume (> 10000 Jahre; BMU, 2001) stabil bleibt. Innerhalb einer solchen Zeitspanne darf das Versatzmaterial weder seine günstigen, für seine Funktion als Barriere wichtigen Eigenschaften wie Sorptionsfähigkeit oder Abdichtung durch Quellung verlieren, noch durch die herrschenden Umgebungsbedingungen wie den Kontakt mit konzentrierten Salzlösungen nachteilig beeinflusst oder gar zerstört werden (Studds *et al.*, 1997; Herbert & Moog, 1998; 1999).

Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass Smektite bzw. Montmorillonit durchaus unter dem Einfluss von Salzlösungen alterieren kann, vornehmlich jedoch bei Temperaturen oberhalb von 200°C (Eberl & Hower, 1977; Inoue, 1983; Komareni & White, 1983; Komarneni & Roy, 1983; Kasbohm *et al.,* 2000). Bei niedrigeren Temperaturen, angefangen bei 25°C, wurden häufig Auflösungserscheinungen beobachtet (Zysset & Schindler, 1996; Metz & Ganor, 1999; Cama *et al.,* 2000; Huertas *et al.,* 2001; Metz, 2001). Hier wichen allerdings die pH-Werte der Versuchslösungen deutlich vom Neutralpunkt ab. Alle beobachteten Änderungen ereigneten sich bei diesen Experimenten innerhalb kurzer Zeiträume (Tage bis Wochen). Angesichts dieser Ergebnisse war auch im Rahmen dieser Arbeit davon auszugehen, dass Mineralphasentransformationen bzw. Auflösung von Smektit prinzipiell stattfinden kann, selbst bei niedrigeren Temperaturen und pH-Werten zwischen 6 und 8.

Ob Bentonit, bzw. die wichtigen quellfähigen Tonminerale ihre wichtigen Eigenschaften durch Mineralphasentransformation oder Auflösung verlieren oder ob sie doch diesen hohen Anforderungen gerecht werden und unter den gewählten niedrigtemperierten Bedingungen in starken Salzlösungen stabil bleiben, wird im Rahmen dieses Kapitels diskutiert. Hierzu gehören insbesondere:

- Die Beurteilung des Einflusses von Salzlösungen auf die physiko-chemischen Eigenschaften von Smektit unter niedrig temperierten Laborbedingungen mit Hilfe der durchgeführten Batch-Experimente. Hierzu gehören insbesondere die Partikeleigenschaften und die bedeutsame Sorptionsfähigkeit für Wasser (Quellfähigkeit), Kationen und organische Komplexe.
- Die Beurteilung der Langzeit-Stabilität von Bentonit in Salz unter Berücksichtigung natürlicher geologischer Prozesse.
- Die Bedeutung der gewonnenen Erkenntnisse für die Anwendung von Bentonit als Versatzmaterial in einem nuklearen Endlager für schwach- und mittelradioaktive Abfälle in Salz und die individuelle Bewertung der hier untersuchten Bentonite.

8.1 Kurzfristige Mineralreaktionen unter kontrollierten Laborbedingungen

Hinsichtlich des aktiven Laugenzutritts im norddeutschen Forschungsbergewerk Asse wurden die Ausgangsbedingungen für die Experimente bezüglich Lösungschemie und Temperatur soweit möglich an die dortigen Verhältnisse angepasst. Die durchgeführten Batch-Experimente sollten so den Kontakt von trockenem Bentonitpulver als Versatzmaterial mit einer konzentrierten Salzlösung unter niedrigtemperierten Bedingungen simulieren.

8.1.1 Aggregationsverhalten der Bentonite

Alle drei untersuchten Bentonite, IBECO, TIXOTON und der Wyoming-Montmorillonit SWy-2, zeigten unmittelbar nach Zugabe der Salzlösung zum trockenen Pulver eine Tendenz zur Aggregatbildung. Dieses Phänomen wurde von einer hohen Permeabilität begleitet, was sich dadurch zeigte, dass das Material schnell (innerhalb weniger Sekunden) mit den Lösungen durchtränkt war.

Die Bildung von Aggregaten (Koagulation) ist ein bekannter Effekt und kann mit Hilfe der DLVO-Theorie erklärt werden (Lagaly, 1993a) (Kap. 3.3; Abb. 3-6, 3-7, 3-8). Hierbei verhindert die hohe Ionenkonzentration in Lösung die Bildung einer kolloidalen Dispersion und die Partikel ziehen sich durch Van-der-Waals-Kräfte an (Lagaly, 1993a; Müller-Vonmoos & Kohler, 1993; Lagaly *et al.*, 1997). Darüber hinaus vermögen zweiwertige Kationen, welche in der verwendeten Q-Lösung dominierten (hier: Mg^{2+}), durch Vernetzung der Smektit-Partikel (Flächen-Flächen- und Flächen-Kanten-Kontakte) die Aggregatbildung zu begünstigen (Lagaly, 1993a).

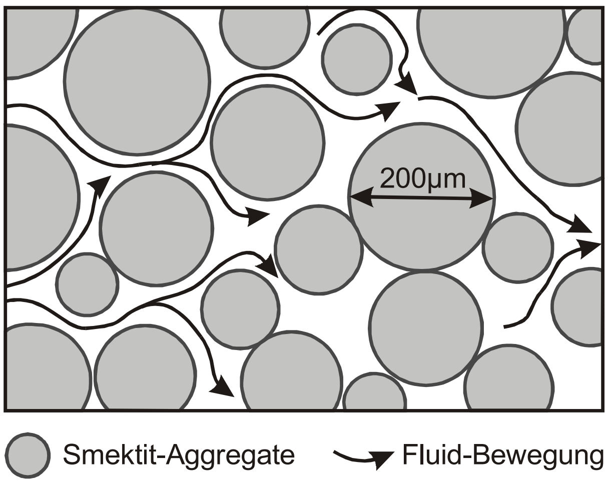


Abb. 8-1: Fluidbewegung zwischen Smektit-Aggregaten.

Die gebildeten Aggregate wurden im Rahmen dieser Arbeit an Hand der REM Aufnahmen dokumentiert, welche die typischen Eigenschaften eines sandigen Sedimentes, sowie Form und Größe der Smektit-Aggregate zeigen (Kap. 6.3; Abb. 6-13, 6-14). Es ist davon auszuge-

hen, dass die Zwickel zwischen den „Körnern" miteinander verbunden sind und ein Netzwerk von Hohlräumen bilden, welche die Migration von ionenreichen Fluiden begünstigen können (Abb. 8-1).

Einfluss der Aggregatbildung auf das Quellverhalten

Jedoch blieb nicht nur die Permeabilität während des Kontaktes mit den Salzlösungen erhöht, sondern die Quellfähigkeit wurde auch deutlich reduziert (Kap. 6.3; Abb. 6-11). Die Untersuchungen der Wasser- bzw. Lösungsaufnahmefähigkeit mit Hilfe der Enslin-Neff-Methode zeigte in Wasser eine deutliche Volumenzunahme der Bentonite durch Quellung (Kap. 6.1.2; Abb. 6-4). Die Aufnahme von Salzlösung aller Bentonite war hingegen bereits nach wenigen Sekunden bzw. Minuten abgeschlossen und die Menge der aufgenommenen Lösung erreichte nicht annähernd die Werte wie bei Wasser (Kap. 6.3, Abb. 6-12). Hierbei nahm wiederum der Wyoming-Montmorillonit SWy-2 geringfügig mehr 1M KCl-Lösung auf als die beiden Industriebentonite IBECO und TIXOTON Q-Lösung. Dieser Effekt war zu erwarten, da die 1M KCl-Lösung nicht gesättigt ist und somit freies Wasser enthält, welches in der Lage ist, im Zuge der intrakristallinen Quellung in geringem Ausmaß Zwischenschichtkationen mit einer Hydrathülle zu umgeben. Die Q-Lösung ist an Kationen gesättigt und enthält kein freies Wasser mehr, welches die vorhandenen Zwischenschichtkationen mit einer Hydrathülle umgeben könnte. Bei SWy-2 fand somit neben der Benetzung der Hohlräume zwischen den Partikeln zusätzlich noch eine geringfügige Hydratisierung von Zwischenschichtkationen statt.

Die Lösungsaufnahme wurde durch die Bildung von Aggregaten beleitet und kann derart interpretiert werden, dass diese eine Verkleinerung der aktiven Partikeloberfläche bewirkt, wodurch die osmotische Quellung nahezu auf Null reduziert und die intrakristalline Quellung zumindest stark eingeschränkt wird. Im Rahmen von Hydrothermal-Experimenten mit Bentonit haben Cuevas *et al.* (2001) die Bildung von granularen Aggregaten festgestellt, was zu einer messbaren Verringerung der aktiven Partikeloberfläche (BET) führte. Sie dokumentierten die Entstehung eines Netzwerks aus Mikroporen. Studds *et al.* (1998) führen die hohe Permeabilität auf die Bildung von Aggregaten und verminderte Quellung von Smektit durch den Einfluss konzentrierter Salzlösung zurück. Mit großer Sicherheit entspricht die hier aufgenommene Menge von Salzlösung größtenteils dem entstandenen Porenvolumen zwischen den sandkornartigen Aggregaten, welches durch Kapillarwirkung zügig mit Salzlösung gefüllt wurde. Ginge man allerdings vom unwahrscheinlichen Fall aus, dass die aufgenommene Lösungsmenge vollständig auf Quellung und nicht auf das Porenvolumen zurückzuführen ist, wäre die Quellfähigkeit in Salzlösung immer noch rund 70% (IBECO und TIXOTON) bzw. 80% (SWy-2) niedriger als in Wasser. Diese Werte würden mit Zunahme des Anteils der durch das Porenvolumen aufgenommenen Lösung entsprechend steigen.

Auffällig ist, dass die beiden industriell vorbehandelten Bentonite IBECO und TIXOTON eine gegenüber dem Wyoming-Montmorillonit reduzierte Quellfähigkeit in Wasser zeigten, obwohl SWy-2 sogar den geringsten Montmorillonit-Gehalt von allen Bentoniten aufweist. Faktoren wie Größe der Montmorillonitkristalle oder deren aktive Partikeloberfläche würden aller

Wahrscheinlichkeit nach lediglich das zeitliche Quellverhalten, nicht aber das absolute Quellvermögen beeinflussen. Bei gleichem Montmorillonit-Gehalt würden viele kleine Partikel die gleich Menge Wasser sorbieren wie ein einzelnes großes, nur schneller. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Schichtladung. Je höher die Schichtladung, desto größer die Anzahl von Zwischenschichtkationen, welche hydratisiert werden können und somit auch das absolute Quellvermögen. In diesem Fall sollte IBECO mit der höchsten Ladungsdichte auch das größte Quellvermögen zeigen, was ebenfalls nicht zutrifft. Ebenso sollte IBECO stärker quellen, wenn die Art der Zwischenschicht-Kationen für dieses Verhalten verantwortlich wären. Einwertige Kationen wie Li^+ und Na^+ begünstigen das Quellvermögen, wogegen zweiwertige wie Ca^{2+} oder Mg^{2+} durch die stärkere Vernetzung der Silikatschichten untereinander das Quellvermögen reduzieren (Lagaly, 1993b).

Um dieses Verhalten zu erklären, ist zu berücksichtigen, dass nur SWy-2 nicht industriell aktiviert wurde. Die industrielle Dotierung von Smektiten mit bestimmten Kationen wird ebenfalls mit Hilfe von Salzlösungen vorgenommen. Folglich wäre in diesem Fall angesichts der hier beschriebenen Verhaltensweisen der Bentonite davon auszugehen, dass bei diesem Prozess Aggregatbildung stattfand, welche das Quellverhalten der industriellen Bentonite, IBECO und TIXOTON, beeinträchtigte. Somit würde nicht nur die Art der Kationen, welche in die Schichtzwischenräume eingebracht werden, eine Rolle beim Quellverhalten des Materials spielen, sondern auch der Prozess als solcher.

Übertragbarkeit auf den Maßstab eines Endlagers

Die für die Versuche verwendeten Bentonitmengen, wo die Benetzung mit Salzlösung innerhalb von Sekunden vor sich ging, waren sehr gering (2 g). Demgegenüber dauerte trotz der sehr geringen Tonmenge, welche für die Quellversuche in Wasser mit Hilfe der Enslin-Neff-Methode verwendet wurden, der vollständige Quellvorgang teilweise mehrere Stunden (beispielsweise 400 Minuten bei 0,1 g SWy-2). In Salzlösung hingegen (1M KCl) war die Lösungsaufnahme bereits nach < 1 Min. weitgehend abgeschlossen, also mindestens 400 mal schneller. Große Mengen Bentonit (> 100 - 1000 m^3), wie sie im Endlager zum Einsatz kommen würden, wären auch bei erhöhter Permeabilität sicherlich nicht innerhalb von Sekunden durchtränkt, aber angesichts der Langzeit-Sicherheitsanforderungen wäre ein geschätzter Zeitraum von mehreren Wochen oder Monaten für die Erreichbarkeit der Endlagerbehälter durch Salzlösungen immer noch viel zu kurz. Sicherlich spielt hierbei auch die Form, in welcher Bentonit ins Endlager eingebracht wird, eine Rolle. Als Pulver verblasen wäre ein ähnliches Verhalten des Materials wie in den vorgestellten Experimenten zu erwarten. Die Verwendung von gepressten „Bentonit-Bausteinen“ könnte durch die mechanische Verringerung der Porosität und Permeabilität einen zusätzlichen Zeitgewinn bringen. In welcher Größenordnung, müsste an Hand von Versuchen mit großen Mengen dieser Form des Bentonits gezielt untersucht werden.

8.1.2 Kationen-Austauschprozesse

Trotz der beobachteten Aggregatbildung fand ein kurzfristiger Austausch von Kationen in den Montmorillonit-Zwischenschichten innerhalb der ersten Versuchstage statt. Üblicherweise ersetzen höherwertige Kationen aus der Matrixlösung niedrigerwertige im Schichtzwischenraum. Haben die Kationen gleiche Wertigkeit, werden solche mit der größeren Ordnungszahl bevorzugt sorbiert (Lagaly, 1993a). Darüber hinaus spielt das Konzentrationsgefälle eine wichtige Rolle.

Lösungs- und Feststoffchemie

Über solche Austauschprozesse geben die Konzentrationsänderungen der entsprechenden Elemente in den Lösungen und Feststoffen Auskunft. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Lösungs- und Feststoffchemie die Gesamtfraktion der Bentonit-Proben widerspiegelt und nicht nur Montmorillonit. Daher wird zunächst auf die Elemente Na, K, Mg und Ca eingegangen, da diese häufig im Schichtzwischenraum von Montmorillonit lokalisiert sind und leicht ersetzt werden können. Auf die Elemente, welche die kristalline Struktur von Schichtsilikaten bilden (Si, Al) oder zu akzessorischen Mineralphasen gehören können (Si, Al, Ca), wird im Abschnitt über Mineralauflösung eingegangen.

Die Elementbilanz der Lösungs- und Feststoffchemie von IBECO und TIXOTON zeigte, dass Na^{+} (bei TIXOTON auch Ca^{2+}) aus dem Schichtzwischenraum durch Mg^{2+} aus der Q-Lösung verdrängt wurde (Kap. 6.2, Abb. 6-6 a, b; und 6-10). In beiden Fällen wurde jedoch trotz seiner geringeren Wertigkeit auch K^{+} wegen seiner besonderen Selektivität sorbiert (vgl. Lagaly, 1993a). Dass Mg^{2+} bei TIXOTON Ca^{2+} entgegen der Reihenfolge bevorzugter Kationen austauscht, ist durch das sehr große Konzentrationsgefälle von Mg^{2+} zwischen Lösung und Mineral zu erklären. Die Lösungschemie vom Wyoming-Montmorillonit zeigt den Austausch von Na^{+}, Mg^{2+} und Ca^{2+} gegen K^{+} in 1M KCl-Lösung und von Mg^{2+} und Ca^{2+} gegen Na^{+} in 1M NaCl-Lösung ebenfalls aufgrund des hohen Konzentrationsgefälles und der besonderen Selektivität für Kalium. Ca^{2+} ist bei den Austauschprozessen als Sonderfall zu betrachten, da dieses Element zumindest bei IBECO nicht ursprünglich im Schichtzwischenraum vorhanden war. Da Montmorillonit auch kein Ca^{2+} in der kristallinen Struktur enthält, muss eine andere Quelle für den Anstieg der Ca-Konzentration in der Q-Lösung verantwortlich sein. Die Auflösung von akzessorischem Calcit als mögliche Ursache wird später besprochen.

Basale Schichtabstände

Die Substitution von einwertigen gegen zweiwertige Kationen in den Zwischenschichten wird auch an Hand der Wanderung des Montmorillonit-001 Peaks in den RDA-Profilen aller experimentell untersuchter Bentonite ersichtlich (Kap. 6.4.1; Abb. 6-15 – 6-17). Dieser Austausch verursachte eine Vergrößerung des basalen Schichtabstandes von rund 12 Å auf 15 Å durch die Bildung von 2-H_2O Hydrationsstufen nach Belegung der Zwischenschichten mit Ca^{2+} bzw. Sr^{2+} (Lagaly, 1993a). Eine signifikante Verringerung des Schichtabstandes durch den Rückgang der Anzahl quellfähiger Schichten durch Kollaps (etwa durch Kalium-Fixierung)

wie dies bereits von Bauer *et al.* (2001) und Kasbohm *et al.* (2000) beschrieben wurde, konnte im Rahmen dieser Untersuchungen nicht festgestellt werden. Im Gegenteil: die Glycolisierung der Proben, welche am längsten mit Salzlösung in Kontakt waren (IBECO und TIXOTON 150 Tage, SWy-2 750 Tage), bewirkte die unverminderte Verdrängung aller Zwischenschichtkationen durch Äthylenglycol, wodurch sich der Schichtabstand aller drei Bentonite auf 17,4 Å erweiterte. Wäre Kalium im Zuge der Experimente fixiert worden, hätte sich ein geringerer d-Wert eingestellt. Montmorillonit, welcher in Experimenten von Jonas & Thomas (1960) mit konzentrierter KCl-Lösung behandelt worden war, zeigte in Lösung keine Quellung, vergrößerte aber durch nachträgliche Glykol-Sättigung seinen Schichtabstand auf 17 Å, was die Autoren derart interpretieren, dass kein Kalium fixiert wurde.

Die basalen Schichtabstände der Montmorillonit-Phasen von allen Bentoniten schwanken im RDA-Profil als Funktion der Versuchsdauer, die des Wyoming-Montmorillonits besonders stark (Kap. 6.4.2; Abb. 6-18, 6-19). Diese Schwankungen erfolgen bei allen experimentell untersuchten Bentoniten zufällig und ohne erkennbaren Trend. Wären die d-Werte mit zunehmender Versuchsdauer kleiner geworden, hätte dies auf eine dauerhafte Beeinträchtigung der Kationenaustauschfähigkeit hindeuten können. Dies spricht einerseits für eine zumindest begrenzte Erreichbarkeit der Zwischenschichtplätze durch Kationen aus der Lösung und andererseits dafür, dass die Salzlösungen keine dauerhaften Veränderungen am Verhalten der Smektite in Abhängigkeit der Versuchsdauer verursachten.

Dass es sich hierbei um die Auswirkungen der Aggregatbildung auf den Kationentausch handelt, konnte durch den Vergleich der Ergebnisse von Ultraschall- dispergierten Proben mit den in ihrem aggregierten Zustand belassenen Proben belegt werden. Die Schwankungen konnten ausnahmslos durch die kurze Disaggregation der Proben mit Ultraschall auf ein Minimum reduziert werden (Kap. 6.4.2; Abb. 6-20). Alle Proben, welche mit zweiwertigen Kationen gesättigt wurden, bildeten nach Herstellung der RDA-Texturpräparate unter 30-35% relativer Luftfeuchte die entsprechende 2-H_2O Hydrationsstufe.

Modellierung der Kationenbelegung

Auch die Modellierung der Kationenbelegung und der entsprechender Hydrationsstufen mit NEWMOD-FOR-WINDOWS zeigte, dass die Ultraschall-Behandlung vorhandene Aggregate kurzfristig zerstört, so dass alle Schichtzwischenräume für die Kationen aus der Lösung erreichbar werden. Peaklage und Halbwertsbreite von 001-Peaks mit angenommener Wechsellagerung von ein- und zweiwertigen Kationen im Schichtzwischenraum wurden in unterschiedlicher Zusammensetzung dargestellt (Kap. 6.4.2.1; Abb. 6-21). Die Daten der gemessenen SWy-2 Proben (Wyoming-Montmorillonit) verteilten sich hierbei entlang der modellierten Kurven (Abb. 6-22 a). Dies lässt den Schluss zu, dass auch bei den gemessenen Proben nur ein Teil der Schichtzwischenräume mit zweiwertigen Kationen besetzt wurde, und zwar ohne dabei einem Trend zu folgen. Jonas & Thomas (1960), welche Montmorillonit mit KCl-Lösung unterschiedlicher Konzentrationen behandelt hatten, sind der Ansicht, dass intermediäre d-Werte unterhalb von 15 Å Wechsellagerungen von expandierten Schichten und nicht expandierten Schichten anzeigen.

Demgegenüber konzentrieren sich ausnahmslos alle Datenpunkte nach Behandlung mit Ultraschall im Bereich der 2-H_2O Hydrationsstufe bei 15,4 Å mit der gleichen Halbwertsbreite (Abb. 6-22 b). Wäre die Kationenaustauschfähigkeit permanent durch Kollaps einzelner Schichten beeinträchtigt, wie von Bauer *et al.* (2001) und Kasbohm *et al.* (2000) beschrieben wurde, hätte die anschließende Behandlung mit Ultraschall nicht zu einem erneut vollständigen Kationenaustausch geführt. Wären demgegenüber die Schwankungen der Schichtabstände zufällig oder Folge einer mangelhaften Präparation, wie etwa stark ungleichmäßiger Orientierung der Partikel auf dem Präparat oder unterschiedliche Mengen Materials, hätten sich die Datenpunkte aller Wahrscheinlichkeit nach auch im FWHM-d-Wert-Diagramm eher zufällig verteilt und nicht entlang der modellierten Kurve.

Es ist davon auszugehen, dass die Qualität des Kationenaustauschs hierbei durch Faktoren wie Anzahl und Größe der gebildeten Aggregate, bzw. deren Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis kontrolliert wird. Eine hohe Anzahl kleiner Aggregate hätte noch eine vergleichsweise große Oberfläche und ein höherer Anteil von an der Aggregatoberfläche befindlichen Smektitpartikeln könnte, leichter für Kationen aus der Lösung erreichbar, einen Kationenaustausch erfahren und entsprechend der eingetauschten Ca^{2+}-Ionen den Schichtabstand durch Bildung der 2-H_2O Hydrationsstufe in Richtung 15 Å vergrößern.

Kationenaustauschkapazität

Die quantitative Bestimmung der KAK bestätigt ebenfalls, dass Austauschprozesse zwar durch die Aggregatbildung behindert, aber nicht permanent durch die Salzlösungen verringert werden. Bei den gut gewaschenen und mit Ultraschall dispergierten Proben der Versuchsreihen mit IBECO und TIXOTON lag die KAK rund 20% höher als bei den Proben, welche nur unzureichend gewaschen und keiner Ultraschallbehandlung unterzogen wurden (Kap. 6.4.3, Abb. 6-24). Dies bedeutet, dass die Bildung von Aggregaten die an den Austauschprozessen beteiligte Partikeloberfläche deutlich reduziert und die Sorption des Cu-TET-Komplexes (Vgl. Kap. 5.4.9) und somit auch der Kationen reduziert wird (Abb. 8-2). Die Behandlung mit Ultraschall bewirkt, dass die Anziehungskräfte (s.o. DLVO-Theorie) kurzfristig überwunden werden und somit die Schichtzwischenräume durch die Vergrößerung der Oberfläche leichter für die Kationen oder organischen Komplexe in der Lösung erreichbar werden.

Abgesehen von diesem scheinbaren Rückgang der KAK von IBECO und TIXOTON innerhalb der Anfangsphase des Experiments traten keine Änderungen mehr ein. Auch bei SWy-2 ist gegenüber der ursprünglichen KAK nach 160 Tagen Versuchsdauer keine Abweichung der KAK gegenüber des Ausgangswertes zu verzeichnen. Da die Behandlung mit Ultraschall bewirkt, dass die KAK-Werte dispergierter Proben gegenüber denen der aggregierten Proben höher liegen, bzw. nicht reduziert werden, ist davon auszugehen, dass die KAK durch die Aggregatbildung nur scheinbar reduziert wird, dies aber nicht die wirkliche Austauschkapazität repräsentiert.

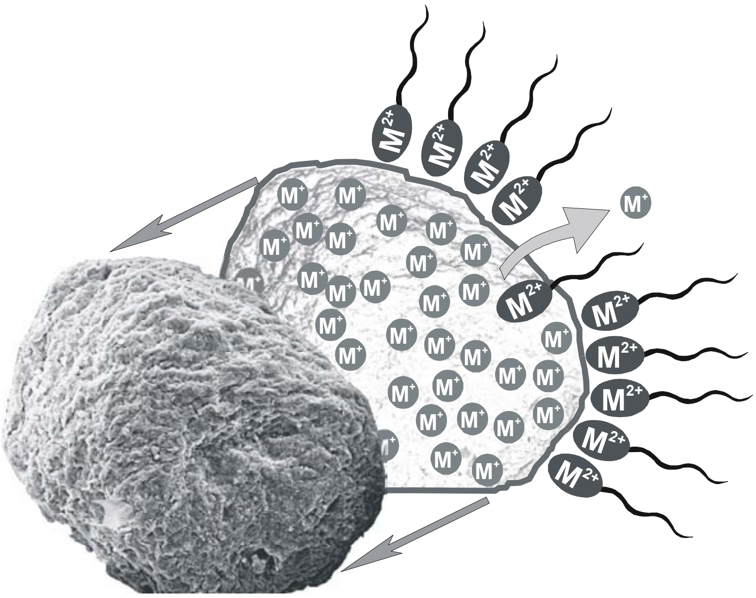


Abb. 8-2: Schematischer Schnitt durch ein Smektit-Aggregat: Aggregatbildung bewirkt die Reduzierung der aktiven Partikeloberfläche. Kationenaustausch mit Kristallen im Innern des Aggregates wird behindert und die Kationenaustauschkapazität ist verringert. (M^+ = einwertige-, M^{2+} = Zweiwertige Kationen)

Allerdings ist festzuhalten, dass die KAK-Werte der Proben von IBECO und TIXOTON, welche mit Salzlösung behandelt worden waren, gegenüber den Werten der unbehandelten Ausgangsmaterialien geringfügig reduziert blieben (Kap. 6.4.3, Abb. 6-23). Bujdak *et al.* (2001) beobachteten einen deutlichen Rückgang der KAK bei Montmorillonit nach Behandlung mit LiCl, was sie als Li-Fixierung interpretieren. Diese Versuche wurden allerdings unter deutlich erhöhten Temperaturen (oberhalb 120°C) durchgeführt. Die Reduzierung der KAK hängt ihrer Auffassung nach primär von der Temperatur ab.

Es ist davon auszugehen, dass unter den hier bei niedrigen Temperaturen durchgeführten Experimenten (25°C) nicht alle Aggregate durch die Salzentfernung und Ultraschall restlos dispergiert werden konnten und die aktive Partikeloberfläche geringfügig reduziert blieb, wodurch die KAK leicht zurück geht. Dieser Effekt tritt bei TIXOTON etwas deutlicher zum Vorschein, möglicherweise weil Ca- aktivierte Bentonite etwas stärker zur Aggregatbildung neigen (Brindley & Brown, 1989; Lagaly, 1993; Grace *et al.*, 1997; Moore & Reynolds, 1997).

Geschwindigkeit der Austauschprozesse

Der eigentliche Kationentausch geht sehr schnell vor sich, denn alle Austauschprozesse ereigneten sich während der initialen Versuchsphase (innerhalb der ersten Versuchstage). Bereits die ersten Proben, bei welchen nach einem bzw. drei Tagen der Versuch mit den Salzlösungen unterbrochen wurde, zeigten deutliche Hinweise auf die stattgefundenen Austauschprozesse. Aller Wahrscheinlichkeit nach wurde der Austausch durch Behandlung mit Ultraschall auf wenige Sekunden verkürzt, denn diese Beschallungsdauer genügte bereits,

um einen vollständigen Tausch zu ermöglichen. Dies wird besonders bei den Proben des Wyoming-Montmorillonits SWy-2 deutlich, wo die Ultraschallbehandlung direkt in Salzlösung nach der Zugabe der $CaCl_2$-Lösung zur einheitlichen Belegung der Zwischenschichten mit Ca durchgeführt wurde. Innerhalb dieser wenigen Sekunden muss der Austausch stattgefunden haben, denn unmittelbar nach Ende der Beschallung bildeten sich erneut Aggregate.

Bedeutung der Kationenaustauschprozesse für den Einsatz von Bentonit im Endlager

Die Persistenz der Austauschreaktionen innerhalb der Schichtzwischenräume von Smektit, auch nach Behandlung mit verschiedenen Salzlösungen, ist ein wichtiger Aspekt der experimentellen Ergebnisse. Bei den festgestellten Änderungen handelte es sich im wesentlichen um normale, für Smektite typische Kationenaustauschprozesse. Sogar unter dem Einfluss von Salzlösung, welche zur Bildung von Aggregaten führte, fanden noch Austauschprozesse statt, wenn auch in verringertem Ausmaß. Selbst die bevorzugte Kalium-Selektivität war in Q-Lösung entgegen der hohen Mg-Konzentration wirksam, was die Funktionalität des Materials bezüglich der Sorption von Kationen belegt (Lagaly, 1993a) Diese Beobachtungen erlauben den Schluss, dass weiterhin Kationen und demnach auch Radionuklide (insbesondere das einwertige Cs^+) prinzipiell sorbiert werden können (Bauer, pers. comm.). Diese Austauschreaktionen sind von besonderer Bedeutung, wenn möglicherweise frei werdende Radionuklide vom Backfill-Material aufgehalten werden sollen. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass alle Zwischenschichtkationen von Smektiten locker gebunden sind und bei Änderung der chemischen Zusammensetzung der Porenlösung wiederum durch Kationen aus der Lösung ersetzt werden können. Um Radionuklide dauerhaft festzuhalten, müssten diese entweder durch die Erhöhung der Schichtladung von Smektit fester im Schichtzwischenraum gebunden sein oder in die kristalline Struktur der Schichtsilikate eingebaut werden. Das Verhalten dieser Eigenschaften wird im folgenden Abschnitt besprochen.

8.1.3 Einfluss der Salzlösungen auf die Kristallstruktur von Montmorillonit

Schichtladung und Schichtladungsverteilung

Die KAK beschreibt keine permanente Größe, sondern hängt teilweise auch vom pH der Lösung ab. Sie umfasst diejenigen negativen Überschussladungen, welche durch die Art der Belegung von Tetraeder- und Oktaederzentralplätzen an den Schichtflächen und welche zusätzlich im basischen pH-Bereich durch die Dissoziation von Silanol- und Aluminolgruppen entstehen (Lagaly, 1993a) (Kap. 3-1, Abb. 3-3, 3-4). Im sauren und neutralen Bereich können an den Tonmineralkanten keine Kationen gebunden werden. Demnach muss geklärt werden, ob der geringe Rückgang der KAK von IBECO und TIXOTON nach Behandlung mit Salzlösung durch vorübergehende Reduzierung der aktiven Partikeloberfläche aufgrund restlicher Aggregate bzw. durch Änderung der permanenten Schichtladung (Kationensubstitution innerhalb der Kristallstruktur) verursacht sein könnte, oder ob es sich hierbei um einen pH-abhängigen „Kanteneffekt“ handelt. Mit Hilfe der Alkylammonium-Methode wurde die permanente, von der variablen Ladung der Kanten unabhängige Ladungsdichte der Schichtflächen

bestimmt. Sie reflektiert demnach ausschließlich die Ladungsbilanz von Kationen und Anionen innerhalb der Kristallstruktur.

Weder bei den Industriebentoniten TIXOTON und IBECO, welche mit Q-Lösung behandelt wurden, noch bei der Versuchsreihe mit dem Wyoming-Montmorillonit SWy-2 ist innerhalb der jeweiligen maximalen Versuchsdauer eine signifikante Änderung der mittleren Ladungsdichte festgestellt worden (Kap. 6.6.1, Abb. 6-27; Tabelle 6-6). Dass sich ebenso in der Ladungsverteilung bei allen untersuchten Proben nach Behandlung mit Salzlösung keine wesentlichen Unterschiede gegenüber der ursprünglichen Verteilungsmuster des jeweiligen unbehandelten Materials ergaben (Kap. 6.6.2, Abb. 6-28 – 6-30), belegt, dass die Salzlösungen keinerlei Veränderungen innerhalb der Kristallstruktur durch Substitution von Tetraeder- oder Oktaederzentralkationen verursacht haben. Jeglicher Kollaps quellfähiger Schichten hätte sich in einer Erhöhung der Ladungsdichte der Smektite oder zumindest in einer Umverteilung der Ladungen zu einem größeren Anteil höher geladener Schichten (etwa durch Substitution von oktaedrischem Al^{3+} durch Mg^{2+}) äußern müssen, was hier nicht der Fall ist.

Angesichts der Persistenz der Schichtladung und Schichtladungsverteilung ist davon auszugehen, dass in den Schichtzwischenräumen der Smektite sorbierte Kationen (auch Radionuklide) nach wie vor nur locker gebunden sind und bei Änderung der Lösungschemie wieder ausgetauscht werden können. Hinweise auf Kationensubstitution innerhalb der Kristallstruktur, wodurch auch Radionuklide irreversibel gebunden werden könnten, konnten in keinem Fall gefunden werden.

8.1.4 Kristallstruktur und Mineralauflösung

Kristallitdicke von Montmorillonit

Bisher wurde geklärt, dass die Salzlösungen keine destruktiven Änderungen der Sorptionseigenschaften von Montmorillonit hervorruft, welche von deren KAK und Schichtladung abhängen. Die Beeinträchtigung dieser Eigenschaften ist temporär und kann durch künstliche Eingriffe nachträglich rückgängig gemacht werden. Diese Größen beziehen sich jedoch auf die Einheitszelle (Schichtladung [eq/$(Si,Al)_4O_{10}$]) bzw. auf eine bestimmte relative Tonmenge (KAK [meq/100g]). Es ist daher möglich, dass die absolute Tonmenge bzw. die Kristallgröße von Montmorillonit etwa durch dessen Auflösung reduziert wird, sich die Werte der KAK und Schichtladung aber nicht ändern, wenn in der Bilanz der Kationen, welche die Kristallstruktur der Minerale bilden, keine Änderungen stattfinden. Die sukzessive Auflösung von Montmorillonit in Salzlösung bzw. Phasentransformation wäre mit der Auflösung einer der wichtigsten Barrierekomponenten innerhalb eines Endlagers gleichzusetzen. Da sich die Auflösung durch eine Verkleinerung der Minerale äußert, wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie und Ermittlung der Peakform und Halbwertsbreiten der 001-Peaks der Smektitphasen Berechnungen der Kristallitdicke durchgeführt. Üblicherweise äußert sich eine starke Veränderung der Kristallitgröße, bzw. der Dicke der Kristallstapel einer „diffracting domain", indem die Röntgenreflexe mit zunehmender Kristallitdicke schmaler werden und eine höhere Intensität erzeugen (Warr & Nieto, 1998; Moore & Reynolds, 1997; Brindley & Brown, 1980).

Die Analyse der mittleren Kristallitdicke der Probenserie mit dem Wyoming-Montmorillonit SWy-2 zeigte innerhalb der Versuchsdauer von 750 Tagen in 1M KCl und 1M NaCl-Lösung keine Veränderung, welche auf eine Auflösung der Smektitpartikel hindeuten könnte (Kap. 6.5.1, Abb. 6-25). Selbst wenn die Auflösung nur an den Kristallkanten stattfinden würde, welche gegenüber den Flächen als sehr reaktiv eingestuft werden (Bickmore *et al.*, 2001), würde sich zunächst nicht die Dicke der Kristallstapel ändern, sondern nur die Ausdehnung in a und b Richtung. Da MUDMASTER bei der Berechnung der Dicke jedoch die gesamte Partikeloberfläche zu Grunde legt, würde sich dennoch der berechnete Wert ändern.

Auch die Kristallitgrößenverteilung ergab innerhalb der Versuchsdauer keine zeitabhängige Änderung (Kap. 6.5.2, Abb. 6-26). Es gibt keine Hinweise auf eine Umverteilung der Dicke der Kristallstapel, etwa durch irreversible Delamination oder strukturelle Verkleinerung der diffracting domains. Dies gilt insbesondere für diejenigen Proben, welche mit NaCl behandelt wurden. Obwohl mit einwertigen Kationen wie Na^+ oder Li^+ belegte Smektite zur Delamination neigen (negative Ladungen an den Schichtflächen werden durch je ein Kation gesättigt, wodurch sich laut Lagaly (1993a) die Partikel leichter in Lösung voneinander trennen), bildeten sich bei den hier untersuchten Proben stets Kristallstapel mit gleicher Anzahl einzelner Silikatschichten und gleichbleibender Häufigkeit. Zum gleichen Ergebnis kommen Mystkowski *et al.* (2000), welche Dispersions-Koagulations-Experimente mit Na-Montmorillonit durchgeführt und die Kristallitdicke sowie deren Verteilung mit MUDMASTER berechneten.

Auflösung akzessorischer Mineralphasen

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der drei Bentonite IBECO, TIXOTON und SWy-2 haben bisher gezeigt, dass die günstigen Eigenschaften wie Quellvermögen, Sorptionsfähigkeit zwar während des Kontaktes mit Salzlösung stark eingeschränkt sind, aber ebenso wie die kristalline Struktur der Montmorillonit-Phasen nicht dauerhaft durch die Salzlösungen geschädigt werden. Weder an Hand der RDA-Profile noch aufgrund der mit MUDMASTER berechneten Daten konnten Hinweise auf eine Auflösung von Smektit gefunden werden. Diese positive Bilanz wird allerdings durch die noch ungeklärte Freisetzung von Elementen in die Lösung, welche die kristalline Struktur von Montmorillonit aufbauen, überschattet. Die Lösungs- und Feststoffchemie enthält Hinweise auf die Freisetzung geringer Mengen Al^{3+} und Si^{4+}, welche bei Montmorillonit in den Oktaeder- und Tetraederzentralplätzen lokalisiert sind und nicht aus den Schicht-Zwischenräumen stammen können. Somit beweist die Tatsache, dass diese Elemente, wenn auch nur in sehr geringer Menge, in die Lösung freigesetzt wurden, dass Mineralauflösung stattgefunden hat.

Rolle der Protonen bei der Mineralauflösung

Ein Argument für Mineralauflösung ist die gute zeitliche Korrelation der Änderungen in der Lösungszusammensetzung mit dem pH. Innerhalb der ersten Versuchstage stieg der pH bei IBECO und TIXOTON von 6,5 auf 7,5 und bei SWy-2 von 6 (KCl) bzw. 6,3 (NaCl) auf 8,3 an. Anschließend wurde ein stationärer Zustand erreicht, welcher bis zum Ende des Versuches anhielt (Kap. 6.2.1; Abb. 6-6).

Der Anstieg des pH kann auf 2 Prozesse zurückgeführt werden: Zum einen können auch Protonen, genau wie andere Kationen, durch die negativen Überschussladungen auf den Tonmineral-Schichtflächen sorbiert werden und zum anderen können die Protonen tatsächlich an Auflösungsprozessen durch Protonierung struktureller Gruppen beteiligt sein (Nagy, 1995). Da vor allem die Kanten der Schichtsilikate als Gitterdefekte zu bewerten sind, werden diese allgemein als sehr reaktiv eingestuft (Bickmore *et al.*, 2001). Beispielsweise führen Huertas *et al.* (2001) die Auflösung von Schichtsilikaten direkt auf die Protonen-Aktivität in der Lösung zurück. Sie fanden jedoch die geringsten Lösungsraten von Smektit in Lösungen mit granitischer Zusammensetzung bei 25°C und pH 8. Die Arbeit von Zysset & Schindler (1996) zeigte die niedrigsten Freisetzungsraten von Al und Si unter neutralen pH Bedingungen und erhöhter Salzkonzentration.

Trotz höherer Lösungskonzentrationen und niedrigerem pH wurden auch im Rahmen der hier vorgestellten Experimente eine Zunahme der Al^{3+}- und Si^{4+}-Konzentrationen in den Lösungen mit fortschreitender Versuchsdauer gemessen (Kap. 6.2.1, 6.2.2; Abb. 6-7, 6-8). Allerdings wurde in den Salzlösungen mit niedrigerer Salzkonzentration (SWy-2 mit 1M NaCl und 1M KCl) mehr Si in die Lösungen freigesetzt und ein stärkerer Anstieg des pH beobachtet, als in den Lösungen mit hoher Salzkonzentration (IBECO und TIXOTON in Q-Lösung) was mit den Ergebnissen der o.g. Veröffentlichungen gut überein stimmt. Als Gegenargument ist jedoch die Tatsache zu bewerten, dass die Menge der umgesetzten Protonen (2,25 x 10^{-7} mol·l^{-1} H^+) bei IBECO und TIXOTON weit geringer ist als die Menge freigesetzten Al^{3+} (7 x 10^{-6} mol·l^{-1} Al^{3+}) und Si (30 x 10^{-6} mol·l^{-1} Si^{4+}) ist. Andererseits wurde bei SWy-2 ein höherer Protonenumsatz von ca. 5 x 10^{-4} mol·l^{-1} H^+ (in NaCl), bzw. ca. 10^{-3} mol·l^{-1} H^+ (in KCl) gemessen, was wiederum relativ gut mit der Menge von gelöstem Si überein stimmt, Al wurde hier jedoch in noch geringerem Maße freigesetzt als bei IBECO und TIXOTON. Diese Beobachtung ist demnach eher als Lösung von Silikaten als Alumosilikaten zu werten.

Akzessorische Silikate und Alumosilikate als Quelle für Si^{4+} und Al^{3+}

Die Auflösung von Montmorillonit wurde bereits in Experimenten von Cama *et al.* (1994); Zysset & Schindler (1996), Schlabach (2000) sowie Metz (2001) beschrieben. Cama *et al.* (2000) und Metz (2001) untersuchten mit Hilfe von flow-through- und Batch-Experimenten die Auflösung von Smektit unter basischen und sauren Bedingungen.

Basierend auf einer Freisetzung von Al^{3+}, Si^{4+} und Mg^{2+} wurden innerhalb eines stationären Zustandes die berechneten Al/Si-Verhältnisse als stöchiometrische Auflösung von Smektit interpretiert. Allerdings beschreibt Metz (2001) geringere Al/Si-Verhältnisse im Anfangsstadium seiner Experimente und schlägt als Ursache hierfür eine initiale Hydrolyse von akzessorischen SiO_2 Phasen vor, welche sich schneller als Smektit lösen. Die gegenüber Al^{3+} bevorzugte Freisetzung von Si^{4+}, welche vor allem bei den Versuchen mit SWy-2 in Erscheinung trat, ist demnach dahin gehend zu bewerten, dass Smektit nicht die einzige Mineralphase ist, welche von Auflösungsprozessen betroffen ist, wenn Smektit überhaupt beteiligt ist. Es müssen weitere akzessorische Mineralphasen im Spiel sein, wahrscheinlich Feldspat und weitere Silikate.

Die berechneten Al/Si-Verhältnisse von 0,2 und 0,24 für TIXOTON und IBECO sowie von 0,05 für SWy-2 (abnehmend) sind signifikant niedriger als die, welche aus der bulk- Zusammensetzung des Ausgangsmaterials berechnet wurden. Diese geringen Verhältnisse liegen sogar deutlich unter den für Montmorillonite typischen Werten von 0,34 – 0,39 (Cama *et al.,* 2000; Metz, 2001). Demnach wäre die Freisetzung von Al^{3+} und Si^{4+}, Smektit als Quelle vorausgesetzt, als nicht- stöchiometrisch zu bewerten. Falls Smektit dennoch an Lösungsprozessen beteiligt ist und als Quelle für Al^{3+} und Si^{4+} in Betracht kommt, so geschieht dies in sehr geringem Umfang und kann als vernachlässigbar bewertet werden.

Bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung kommen für Al^{3+} und Si^{4+} neben Montmorillonit tatsächlich akzessorische Silikat- bzw. Alumosilikat-Phasen, wie etwa Feldspat oder Quarz, bzw. (amorphes) SiO_2 in Frage. Bentonite enthalten oft amorphes (opalines) SiO_2, welches häufig von silikatischen Mikrofossilien wie Radiolarien oder Diatomeen stammt (Moore & Reynolds, 1997), sofern das vulkanische Ausgangsmaterial in mariner Umgebung sedimentiert und alteriert wurde. Dies kann sich einerseits durch eine deutliche Aufwölbung des Untergrundes im RDA-Profil äußern und andererseits durch einen kleinen Anteil SiO_2 aus der chemischen Analyse, welcher sich durch die Elementbilanz keiner Mineralphase mehr eindeutig zuordnen lässt. Alle hier experimentell untersuchten Bentonite weisen als Akzessorien Quarz (IBECO nur gering), Feldspat und weitere nicht identifizierbare Mineralphasen auf (Kap. 6.1.2, Tabelle 6-2). Die Aufwölbung des Untergrundes in den RDA-Profilen der drei Bentonite im Bereich des ersten Quarz Reflexes bei 4,7 Å kann als Hinweis auf amorphes SiO_2 gewertet werden (Kap. 6.1.2, Abb. 6-2).

Calcit und Gips als Quelle für Ca^{2+}

Zusätzlich zu den schnellen Kationen-Austauschprozessen enthalten die Ergebnisse Hinweise darauf, dass innerhalb der ersten Versuchstage in geringem Maße auch Auflösung von Calcit und Gips stattgefunden hat. Der markanteste Hinweis darauf ist die erwähnte Freisetzung von Ca^{2+} in die Lösung durch die SWy-2 und IBECO-Proben, welche teils signifikante Mengen Calcit bzw. Gips als akzessorische Mineralphase enthielten.

Vor allem kann hierdurch die Freisetzung von Ca^{2+} in die Lösung durch IBECO erklärt werden, dessen Zwischenschichten vor Beginn von Seite des Vertreibers einheitlich mit Na^{+} belegt waren. Innerhalb der ersten Versuchstage stieg die Ca^{2+}-Konzentration in der Lösung an, ging jedoch im weiteren Versuchsverlauf wieder um rund 50% zurück. Vermutlich wurde hier neben Mg^{2+} auch das durch eine beginnende Calcit-Auflösung freiwerdende Ca^{2+} teilweise in den Zwischenschichten des Smektits sorbiert, was durch die Feststoffanalyse deutlich wurde.

Auch das SWy-2 Ausgangsmaterial enthält der chemischen Analyse von Mermut & Cano (2001) zu Folge 1,2% CaO, welches durch die RDA von Chipera & Bish (2001) als akzessorischem Gips zugehörig identifiziert wurde. Texturpräparate des SWy-2 Ausgangsmaterials, welche im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, zeigen jedoch auch eine Verbreiterung der linken Peakflanke des 001 Smektit- Peaks, was auf die Belegung eines Teils der Zwischenschichten mit Ca^{2+} oder Mg^{2+} hinweisen könnte. Beide Elemente wurden innerhalb des

ersten Versuchstages in geringer Menge in die Lösung abgegeben. Nach diesem Intervall fand keine Änderung der Konzentration dieser Elemente in Lösung mehr statt.

Die oben beschriebene Freisetzung von Ca^{2+} aus den Proben, welche Calcit enthielten, könnte wie auch bei Si und Al auf die Protonenaktivität zurückzuführen sein. Unter neutralen und basischen Bedingungen findet keine Calcitauflösung statt. Sjoeberg & Rickard (1984) werten diese Tatsache derart, dass die Auflösung von Calcit stark pH abhängig ist und dass die Verfügbarkeit von Protonen der limitierende Faktor bei diesem Prozess ist. Auch dies erklärt die gute Korrelation zwischen Anstieg des pH und der Freisetzung von Ca^{2+}.

Abschließend ist zur Lösungschemie anzumerken, dass generell bei denjenigen Kationen, welche primär in hoher Konzentration in den Ausgangslösungen vorlagen, trotz der Austauschreaktionen keine Veränderungen innerhalb der Versuchsdauer festgestellt wurden. Dies ist dadurch zu begründen, dass die Größenordnung der ausgetauschten Kationen gegenüber ihrer Konzentration in Lösung zu gering ist und sich daher vom normalen Messfehler kaum unterscheidet.

8.2 Langzeitstabilität von Smektit

Der zeitliche Rahmen für Laborexperimente ist eng begrenzt und steht in keinerlei Verhältnis zu der durch die Umwelt- und Atomenergiebehörden geforderten Langzeitsicherheit von >10000 Jahren, über welchen die gewählten Versatzmaterialien ihrer Barrierefunktion gerecht werden sollen (BMU, 2001). In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, inwieweit die Ergebnisse aus Laborexperimenten Aussagen über die Versuchsdauer hinaus erlauben. Die Modellierung solcher Systeme auf Basis von experimentellen Erkenntnissen erlaubt zwar eine Prognose der zukünftigen Entwicklung, jedoch sind hierfür meist zahlreiche Annahmen und Vereinfachungen der Modelle erforderlich. Zusätzlich käme auch die Möglichkeit in Betracht, die Verhaltensmuster der Labordaten durch Extrapolation über die Versuchszeiträume hinaus zu prognostizieren. Die Tatsache, dass sich im Rahmen dieser Arbeit in der Lösungschemie und in den Partikeleigenschaften der Smektite keine signifikanten Änderungen ergaben, würde demnach die Aussage erlauben, dass auch in Zukunft (wahrscheinlich) keine Änderungen eintreten werden, sofern sich die Bedingungen des Systems nicht ändern. Allerdings ist es wiederum unwahrscheinlich, dass sich die Systemparameter in einem Endlager innerhalb von >10000 Jahren nicht oder nur geringfügig ändern. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, dass Montmorillonit auch unter niedrigen Temperaturen nicht stabil ist, Reaktionen aber so langsam ablaufen, dass solche innerhalb eines Versuchszeitraumes von Monaten oder wenigen Jahren nicht erkannt werden können. Daher ist der Faktor Zeit als wichtiger Bestandteil dieser Überlegungen zu betrachten.

8.2.1 Natürliche Entstehung und Alteration von Bentonit

Geologisches Alter von Bentoniten

Die als Versatzmaterial vorgesehenen und im Rahmen dieser Arbeit experimentell untersuchten Bentonite sind natürliche Gesteine, welche zum Teil geologische Alter aufweisen, die weit über die geforderten Langzeitstabilitätsrichtlinien hinaus gehen. Bereits die Existenz solcher natürlicher Bentonitlagerstätten ist ein Argument dafür, dass dieses Material unter bestimmten Bedingungen über Jahrmillionen hinweg stabil bleiben kann, obwohl Smektite thermodynamisch als metastabil anzusehen sind (Lippmann, 1979). Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass natürliche Umgebungsbedingungen innerhalb geologischer Zeitmaßstäbe variieren, was wiederum bedeutet, dass Smektite in der Lage sind, innerhalb eines gewissen Rahmens solche Variationen zu tolerieren, bzw. sich derart anzupassen, dass sie dabei ihre typischen Eigenschaften nicht verlieren.

Bentonit-Lagerstätten mit hohem Gehalt quellfähiger Tonmineralphasen sind überwiegend seit dem jüngeren Mesozoikum bekannt, etwa die Kreide-Bentonite aus Wyoming (Khandaker, 1990). Jedoch reichen die ältesten Bentonite bis ins Ordovizium (510 – 440 Ma) zurück, wobei diese Gesteine in der Regel eher aufgrund ihres vulkanischen Ursprungs und nicht nach ihrem Montmorillonit-Gehalt als Bentonit bezeichnet werden. Der Silurische K-Bentonit aus dem schwedischen Osmundsberg enthält trotz seines Alters von rund 410 Ma einen ungewöhnlich hohen Smektit-Anteil von 82%, was weniger auf die vergangene Zeit als auf eine geringe Versenkungstiefe und Temperatur zurückzuführen ist, welche das Material erfahren hat (Huff, 1998a).

Die Gesteinsformation der Lago-Pellegrini Einheit in Neuquén (Rio Negro Provinz), Argentinien, wird der Stufe des Maastricht (Oberkreide) zugeordnet und hat ein Alter von 65 Ma. Dieses Alter ist durch biostratigrafische Daten aufgrund von Fossilfunden belegt (Vallés, 1987; Vallés & Giusiano, 2001).

Bildung von Bentonit durch Alteration vulkanischer Asche

Innerhalb der Gesteinstypen der argentinischen Lago-Pellegrini-Bentonitlagerstätte ist eine Alterationssequenz vom vulkanischen Ausgangsmaterial zu Montmorillonit- reichem Bentonit in verschiedenen Stadien konserviert. Die Prozesse, welche zur Umwandlung von pyroklastischem Material in salinarer Umgebung zu Montmorillonit führten, wurden im Rahmen der vorgelegten Arbeit in Form der mineralogischen Zusammensetzung der Gesteinstypen (RDA und REM) und der Entwicklung ihrer chemischen Zusammensetzung dokumentiert. Die Stabilität des gebildeten Bentonits über Jahrmillionen im Kontakt mit Evaporiten ist durch die Schichtladungscharakteristik verschiedener Gesteinstypen belegt.

Innerhalb der Alterationssequenz nimmt der Montmorillonit-Gehalt der Bentonite deutlich zu und erreicht im Falle des reinsten Bentonites einen Wert von rund 95%. Dieses Material enthält nahezu keine akzessorischen Mineralphasen mehr, während die weniger alterierten Proben der Gangfüllung Feldspat, Quarz und Zeolite enthalten (Kap. 7.1, Abb. 7-1). Eine Zusammensetzung, welche den experimentell untersuchten Bentoniten IBECO (enthält

Hornblende), TIXOTON und SWy-2 sehr ähnelt und auf eine rhyolitische Zusammensetzung des vulkanischen Ausgangsmaterials schließen lässt (Schmincke, 1989; Deer *et al.,* 1992).

Dass es sich bei letzteren drei Gesteinseinheiten um eine Alterationssequenz handelt, welche drei unterschiedlich konservierte Stadien der Alteration von vulkanischem Ausgangsmaterial präsentiert, wird zusätzlich durch die optischen Beobachtungen mit REM unterstützt. In einer REM Aufnahme der am wenigsten alterierten Gangfüllung (Kap. 7.1, Abb. 7-3, 7-4) war deutlich zu erkennen, wie Zeolite auf Feldspatkristalle aufgewachsen sind. Darüber hinaus ist bekannt, dass Zeolite unter niedrigtemperierten Bedingungen aus Feldspat gebildet werden können (Füchtbauer, 1989; Schmincke, 1989; Deer *et al.,* 1992). Dies bedeutet, dass das Wachstum dieser Mineralphasen nach der Ablagerung der Vulkanoklastika und sogar nach Intrusion der vulkanischen Asche in den Gang stattfand, denn die Zeolit-Nadeln hätten einen mechanischen Transport unter hohem Fluiddruck nicht überstanden, wären sie bereits vorher gebildet worden. Wahrscheinlich noch später bildete sich Montmorillonit, welcher die Zeolit-Nadeln einerseits mit dem Albitsubstrat verbindet und andererseits die Zeolite selbst miteinander. Dieses Wachstum kann höchstens zeitgleich mit dem Wachstum der Zeolitnadeln stattgefunden haben, bzw. nachdem die Zeolite bereits anwesend waren.

Die chemischen Daten zeigen einen hohen Si-Gehalt der weniger alterierten Gangfüllung, welcher mit zunehmendem Montmorillonit-Gehalt zurück geht. Der Al-Gehalt bleibt nahezu unverändert (Kap. 7.2, Abb. 7-6). Während der Alteration wurden leichter lösliche Elemente wie K und Si ausgelaugt und entsprechend steigt die relative Konzentration von Fe und Mg in den Bentonit-Proben innerhalb der Alterationssequenz (Aschegang → Tonschiefer → Basis-Bentonit).

Auch hier sind Übereinstimmungen mit den chemischen Daten der experimentell untersuchten Bentonite feststellbar, wo Si in die Lösung freigesetzt wurde, jedoch nahezu kein Al. Die Konzentration der leichter löslichen Elemente stieg schnell in den Versuchslösungen an. In den Laborexperimenten konnte zwar innerhalb des Versuchszeitraumes von 150 (IBECO und TIXOTON) bzw. 750 Tagen (SWy-2) keine fortschreitende Alteration der Smektitphasen festgestellt werden, jedoch wurden Hinweise gefunden, welche auf Lösungsprozesse akzessorischer Mineralphasen hindeuten, welche auch in den Lago-Pellegrini-Proben mit geringerem Alterationsgrad (Gangfüllung und Tonschiefer) vermehrt anwesend waren. Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass auch die für die Laborversuche verwendeten Bentonite noch rund 20% solcher akzessorischer Mineralphasen enthalten, was bedeutet, dass es sich durchaus auch in den Laborversuchen um eine fortschreitende Alteration von nicht- smektitischen Phasen zu Montmorillonit als Endprodukt handeln könnte. Obwohl die genaue chemische Zusammensetzung der Paläolösungen nach 65 Ma nicht mehr rekonstruiert werden kann, sind die Smektitphasen im Lago-Pellegrini Bentonit zweifellos als Alterationsprodukt der Lösungs- und Alterationsprozesse in salinarer Umgebung zu betrachten.

Alteration in salinarem Milieu

Dass die Alteration der vulkanischen Gläser in salinarer Umgebung stattfand, belegen verschiedene Hinweise im Gelände sowie die chemischen Daten der beprobten Gesteine. Die

Analyse der Smektitphasen aus allen Proben (bis auf den Smektit im Kontakt mit Gips) zeigte eine Belegung der Zwischenschichten mit Na^+, was auf eine Alteration in Meerwasser hindeutet. Diese Meinung wird auch in der Literatur vertreten (Schmincke, 1989; Moll, 2001). Die gute Schichtung der Bentonit- reichen Schiefer deutet auf einen raschen Rückgang der Wassertiefe. Durch eine gleichzeitige Reduzierung der Zufuhr von frischem Meerwasser, etwa in einer Lagune, wäre auch die Voraussetzung für eine Erhöhung der Salinität durch Verdunstung gegeben, ähnlich der Verhältnisse, welche zur Entstehung unserer Steinsalzlagerstätten führte (Müller, 1998). Die Existenz von Evaporiten am Top der Abfolge und die subparallelen Gipsausscheidungen innerhalb der Schiefer belegen, dass salzreiche Fluide mit erhöhter Salzkonzentration durch das Gestein migriert sind. Nur im unmittelbaren Kontakt mit diesen Gipsadern sind die Zwischenschichten des Smektits mit Ca^{2+} belegt, was bedeutet, dass die Alteration der vulkanischen Sedimente zu Bentonit mit hoher Wahrscheinlichkeit gleichzeitig oder unmittelbar nach der Ausscheidung der Sulfatphasen stattfand, nachdem die Lösungen an Ca^{2+} verarmt und entsprechend an Na^+ und Mg^{2+}, welche für die Bildung von Montmorillonit erforderlich sind, angereichert waren. Auch Hover *et al.* (1999) beschreiben die oberflächennahe, frühdiagenetische Bildung eines Mg- reichen Montmorillonits in hypersaliner Umgebung (Sabkha-Umgebung oberhalb der Gezeitenlinie) an der Mündung des Colorado-Flusses während der Bildung von Evaporiten. Zeolite wurden auch in vulkanischen Tuffen in Salzsee-Ablagerungen gefunden, wo sie durch Alteration von Feldspat unter salinarem Einfluss entstanden waren. Aufgrund dieser und zahlreicher weiterer Beobachtungen im Gelände besteht große Einigkeit darüber, dass Zeolite durch Alteration vulkanischer Glase und Tuffe bei höheren pH-Werten in arider bis semi-arider Umgebung während der Evaporation salinarer Lösungen entstehen können (Füchtbauer, 1989; Schmincke, 1989; Deer *et al.,* 1992).

Dass die Alteration der Pyroklastika überall innerhalb dieser Abfolge den gleichen salinaren Bedingungen unterlag, wird durch die Schichtladungssignatur deutlich. Sowohl der Smektit aus dem Kontaktbereich einer Gipsader sowie der Smektit des Basis-Bentonits zeigen eine sehr ähnliche Schichtladung und Schichtladungsverteilung. Dies bedeutet, dass die mineralogischen Strukturen beider Smektite vergleichbar und lediglich die Zwischenschichten mit verschiedenen Kationen belegt sind.

Darüber hinaus besteht Grund zu der Annahme, dass nach Bildung der Montmorillonite nur noch die für quellfähige Tonminerale typischen Zwischenschicht-Kationenaustauschprozesse stattfanden, denn eine Änderung innerhalb der Kristallstruktur hätte sich auch hier durch eine Änderung der Schichtladungsbilanz geäußert, was nicht der Fall ist. Die Belegung der Zwischenschichten ist vom Kationen-Angebot abhängig und hat keinen Einfluss auf strukturelle Eigenschaften wie Schichtladung und Kationenaustauschkapazität.

Alteration unter niedrigtemperierten Bedingungen

Zahlreiche in der Literatur veröffentlichte Daten über Experimente mit Smektit in Salzlösungen haben gezeigt, dass prograde Mineralalterationen von Smektit zu Illit/Smektit bzw. Illit hauptsächlich unter teilweise deutlich erhöhten Temperaturen oberhalb von 100°C stattfan-

den (Kasbohm *et al,.* 2000; Inoue, 1983; Komarneni & Roy, 1983; Eberl & Hower, 1977). Die Untersuchung natürlicher, paläozoischer Bentonitlagerstätten, welche oft keine bzw. kaum Smektitphasen beinhalten, wird dahingehend gedeutet, dass die Sedimente im Laufe ihrer geologischen Geschichte durch Versenkung diagenetischen Bedingungen unter erhöhter Temperatur unterlagen. Die Smektitphasen wurden hierbei prograd in Illit/Smektit und Illit bzw. in Mineralphasen mit noch höherem Metamorphosegrad wie Zeolite oder Glimmer umgewandelt (Bergström *et al.,* 1998; Huff, 1998).

Die Existenz smektitreicher Bentonite wird hingegen darauf zurückgeführt, dass die Sedimente nie einer großen Versenkungstiefe unterlagen und somit keine hohen Temperaturen (diagenetisch und höher) geherrscht haben, welche zu diesen Umwandlungsprozessen geführt hätten (Huff *et al.,* 1998). Auch diese Beobachtungen werden durch Laborexperimente unter niedrigtemperierten Bedingungen unterstützt. Es ist davon auszugehen, dass die Bentonite der Lago-Pellegrini-Einheit niemals durch große Versenkungstiefe unter diagenetischen Einfluss mit erhöhten Temperaturbedingungen gerieten. Hierfür spricht bereits die Anwesenheit der Zeolite in der Gangfüllung, welche unter niedrigtemperierten Bedingungen durch die Alteration von Feldspat gebildet werden. Bei höheren Temperaturen (Diagenese) hingegen, wandelt sich Zeolit wieder in Feldspat um (Schmincke, 1989; Deer *et al.,* 1992) Auch die Anwesenheit von Gips belegt, dass während bzw. auch nach der Alteration niedrige Temperaturen geherrscht haben. Bei höheren Temperaturen (oberhalb 40 – 60°C, abnehmend bei zunehmender Meerwassersalinität) ist Anhydrit die stabile $CaSO_4$-Phase (Müller, 1989). Die Smektite blieben unter den niedrigtemperierten Bedingungen, unter welchen sie in salinarer Umgebung gebildet wurden, stabil.

8.3 Konsequenzen für die Entsorgung schwach- und mittelradioaktiver Abfälle in Salzformationen

Auf Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experimente, einschließlich der Versuchsreihen unter für das Versuchsendlager Asse relevanten Bedingungen mit einer $MgCl_2$- gesättigten Salzlösung, gewinnen einige Aspekte für die Endlagerung schwach- und mittelradioaktiver Abfälle in Salzformationen an Bedeutung.

Stabilität

Während viele frühere Veröffentlichungen gezeigt haben, dass bei höheren Temperaturen (oberhalb von ~80°C) Mineralphasentransformationen, verbunden mit dem Verlust der günstigen Sorptionseigenschaften von Smektit, stattgefunden haben (Eberl & Hower, 1977; Inoue, 1983; Komareni & White, 1983; Bauer *et al.,* 2000; Kasbohm *et al.,* 2000), konnte im Rahmen der vorgelegten Arbeit gezeigt werden, dass unter niedrigen Temperaturen (50°C und niedriger) keine signifikanten Änderungen der physiko-chemischen Eigenschaften innerhalb ähnlicher Zeiträume (Monate bis wenige Jahre) stattfanden. Dies ist ein wichtiges Argument dafür, dass Bentonit stabil bleiben kann, solange die Temperaturen nicht in die Größenordnung geraten, bei welcher Mineralumwandlungen stattfanden. Eine Ausnahme stellen die Experimente von Komarneni & Roy (1983) bezüglich der Alteration von Smektit und Zeo-

liten unter erhöhten Temperaturen dar. Im Rahmen ihrer Untersuchungen konnten sie zeigen, dass Montmorillonit in Mg- reichen Lösungen selbst bei über 200° und 300°C nicht alterierte. Die Zeolite wurden sogar bei niedrigen pH-Werten durch Hydrolyse von Mg^{2+} in Smektit umgewandelt. Diese Beobachtung steht allerdings im Widerspruch zu den meisten der o.g. Arbeiten. Die Temperatur stellt demnach den wesentlichen Faktor bezüglich der Mineralphasentransformation von Smektit dar.

Frühere Arbeiten zur Auflösung von Smektit haben gezeigt, dass der pH-Wert ausschlaggebend für Mineralauflösung ist. Bei neutralen pH-Bedingungen (6,5 – 7,5), wie sie im Rahmen der hier vorgestellten Experimente gemessen wurden, konnten keine Hinweise auf eine Auflösung von Smektit gefunden werden. Die in sehr geringem Ausmaß festgestellte Mineralauflösung weist eher auf die Lösung akzessorischer Mineralphasen als auf die Auflösung der Smektite hin.

Dennoch besteht die Möglichkeit, dass bei den gewählten, niedrigen Temperaturen lediglich die Reaktionskinetik der Smektite in Salzlösung so niedrig ist, dass innerhalb des relativ kurzen Zeitraumes von rund 2 Jahren keine Alterationen beobachtet werden konnten. Untersuchungen natürlicher Bentonitlagerstätten erlauben jedoch bereits alleine durch die Existenz der Smektite die Annahme, dass dieses Material innerhalb von geologischen Zeitmaßstäben unter niedrigen Temperaturen (< 50°C) stabil bleiben kann. Viele der bedeutsamen Bentonitlagerstätten enthalten einen hohen Anteil Na- gesättigter Montmorillonite, über welche man der Ansicht ist, dass Meerwasser die Quelle des Na^{+} bei der Alteration vulkanischer Asche darstellt (Moll, 1978; Vallés *et al.*, 1989; Moll *et al.*, 2001) und Bentonite somit in salinarer Umgebung entstehen. Der Vergleich der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der Lago-Pellegrini-Gesteine (Alterationssequenz) mit den experimentell untersuchten Bentoniten erlaubt darüber hinaus die Annahme, dass die Auflösung akzessorischer Mineralphasen innerhalb der experimentell untersuchten Proben ähnlichen Prozessen unterliegt, wie die, welche letztlich zur Entstehung von Montmorillonit durch die Alteration vulkanischer Asche in Salzlösung führen. Diese Gesteine können demnach über viele Millionen Jahre auch in salinarer Umgebung bewahrt bleiben, solange die Umgebungsbedingungen nicht signifikant von denen abweichen, unter welchen sie gebildet wurden.

Sorptionsfähigkeit

Die Persistenz der Kationenaustauschprozesse in den Schichtzwischenräumen von Smektit auch nach Behandlung mit Salzlösung bedeutet, dass prinzipiell auch Radionuklide weiterhin sorbiert werden können. Die festgestellten Austauschprozesse sind typisch für Smektite und belegen deren Funktionalität (Lagaly, 1993a). Selbst unter dem Einfluss der Salzlösung, welche zu einer starke Aggregatbildung führte, fanden Austauschprozesse statt, wenn auch in verringertem Ausmaß. Der vollständige, dauerhafte Verlust dieser Eigenschaft ist aufgrund der vorgestellten Ergebnisse auch längerfristig unter den gewählten Umgebungsbedingungen nicht zu erwarten.

Aggregationsverhalten

All diese Beobachtungen sind als sehr positiv für die Eignung von Bentonit als Versatzmaterial in Salz zu bewerten. Dennoch konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Salzlösungen trotz ausbleibender Mineralalterationen einen sehr nachteiligen Einfluss auf die Kationenaustauschfähigkeit des Materials hat, was sich in deren deutlicher Reduzierung äußerte. Diese Reduzierung ist jedoch weniger auf irreversible Mineralreaktionen zurückzuführen, sondern vielmehr auf die durch die Salzlösungen verursachte Aggregatbildung.

Die festgestellten Einflüsse der Salzlösungen auf die Partikeleigenschaften von Smektit unter niedrigtemperierten Bedingungen sind demnach eher physikalischer Natur und weitgehend reversibel. Da die Aggregatbildung von der Konzentration der Salzlösungen abhängt und der gefundene Rückgang der KAK auch bei Proben feststellbar war, welche bereits zwei mal gewaschen worden waren, ist davon auszugehen, dass die KAK im Endlager während des Kontaktes mit konzentrierten Salzlösungen noch stärker reduziert wird. Auch wenn in verringertem Ausmaß die Sorption von Kationen stattfinden kann, so ist zu berücksichtigen, dass die Kationen im Schichtzwischenraum der Smektite nur locker gebunden sind und bei Änderung der chemischen Zusammensetzung der Porenlösung wiederum gegen Kationen aus der Lösung ausgetauscht werden können.

Darüber hinaus ist die Aggregatbildung mit einer signifikanten Zunahme der Permeabilität und einem Verlust der Quellfähigkeit verbunden. Diese beiden Effekte bedeuten den Verlust der wichtigen Barrierefunktion, da Fluide nicht mehr zurückgehalten werden können, sondern deren Zirkulation begünstigt wäre. In dem Fall, dass Radionuklide aus dem Endlagerbehälter austreten, etwa durch dessen Korrosion, könnten die Schadstoffe mobilisiert werden und ins Grundwasser gelangen (BMI, 1983; OECD, 1984; Herbert, 1999; Kim *et al.*, 2001).

8.4 Bewertung der vier Bentonite als Versatzmaterial

Angesichts der unterschiedlichen, individuellen Anfangseigenschaften aller vier hier vorgestellten Bentonite und ihres gleichen Verhaltens in Kontakt mit Salzlösung muss die Bewertung des am besten für einen Einsatz als Versatzmaterial geeigneten Bentonites unter zwei Gesichtspunkten betrachtet werden.

Stabilität und Eigenschaften

Aufgrund seines hohen Reinheitsgrades von nahezu 95% Montmorillonit-Gehalt und der homoionischen Belegung der Zwischenschichten mit Na^+ wäre der natürliche Lago-Pellegrini-Bentonit am besten als Versatzmaterial geeignet. Der hohe Montmorillonit-Gehalt verspricht eine große absolute Kationenaustauschfähigkeit und sehr gutes Quellvermögen. Dieses Material wurde vor 65 Ma in salzreicher Umgebung gebildet und ist seither auch im Kontakt mit Salzgesteinen stabil.

Der Wyoming-Montmorillonit verfügt über einen vergleichsweise geringen Montmorillonit-Gehalt von 75%, aber über ein sehr gutes Quellvermögen und hohe KAK. Allerdings ist hier

die Alteration von akzessorischen Mineralphasen in Salzlösung zu erwarten, was zu einer Änderung der Lösungschemie führen kann. Freiwerdende Elemente können mit anderen Komponenten des Barrierensystems wechselwirken, was die Vorhersage der Entwicklung des Systems erschwert.

Die Industriebentonite IBECO und TIXOTON haben einen Montmorillonit-Gehalt von rund 80%. Das Quellvermögen beider Bentonite in Wasser fällt allerdings gegenüber dem des Wyoming-Montmorillonits deutlich niedriger aus, was wahrscheinlich auf die industrielle Vorbehandlung mit Salzlösung zurückgeführt werden kann. Daneben sind die Zwischenschichten von TIXOTON industriell bereits teilweise mit Ca^{2+} aktiviert, was sich ungünstig bezüglich einer Aggregatbildung auswirken kann. Allerdings wirkt sich diese Art der Kationenaktivierung nur auf das zeitliche Quellverhalten, nicht aber auf das absolute Quellvolumen aus. Auch diese Bentonite haben noch rund 20% akzessorische Mineralphasen, welche an Lösungsprozessen beteiligt sein können und somit die Lösungschemie beeinflussen.

Alle Bentonite kommen in Lagerstätten vor und stehen somit ausreichend zur Verfügung. Vorteil der Industriebentonite IBECO und TIXOTON ist allerdings, dass diese in Deutschland produziert und vertrieben werden. Der Transportaufwand wäre ungleich niedriger als beim Bezug von großen Mengen aus Amerika oder Südamerika.

Aggregationsverhalten

Unter dem Gesichtspunkt ihres Aggregationsverhaltens in konzentrierter Salzlösung, welches alle Bentonite gleichermaßen zeigten, sind alle als gleichwertig zu betrachten, da ihre günstigen Eigenschaften nicht oder nur verringert zum Tragen kommen. Das Quellvermögen ist reduziert, die Permeabilität hoch und somit die Migration von Fluiden und der Transport von Radionukliden begünstigt. Selbst die Sorptionseigenschaften für Kationen sind reduziert, wodurch der Austritt von Radionukliden aus dem Endlager möglicherweise nicht verhindert wird, sollten die Behälter undicht werden. Falls Salzlösungen in ein Endlager eindringen sollten und es zur Bildung von Aggregaten der Smektite kommt, ist es zudem unwahrscheinlich, dass in absehbarer Zeit niedrigmineralisierte Lösungen nachfolgen, welche die Salzkonzentration so stark verdünnen und so die ursprüngliche Quell- und Sorptionsfähigkeit der Smektite wieder hergestellt wird. Möglicherweise kann jedoch das Problem der Permeabilität durch die Art, wie die Barriere des Versatzmaterials ins Endlager eingebracht wird, beseitigt werden. Das Verblasen des Materials füllt zwar kleinste Hohlräume aus, jedoch wäre der Bentonit in trockener Pulverform an Ort und Stelle, aus welchem sich in Kontakt mit Salzlösung mit Sicherheit die unerwünschten Aggregate bilden.

9 Schlussfolgerungen

- Unter den für das Forschungsbergewerk Asse relevanten Bedingungen von nicht mehr als 25°C Umgebungstemperatur und der zu erwartenden $MgCl_2$- reichen Salzlösung blieben die beiden in Frage kommenden Bentonite IBECO und TIXOTON chemisch über den Versuchszeitraum von 150 Tagen stabil. Ebenso verhielt sich der Wyoming-Montmorillonit SWy-2 in 1M NaCl und 1M KCl bei 50°C über einen Zeitraum von rund 2 Jahren. Variationen in der Lösungschemie sowie die Ausdehnung des Temperaturbereichs auf 50°C führten keine Veränderungen der Mineralstruktur der untersuchten Bentonite herbei.

- Die Untersuchung natürlicher Bentonitlagerstätten sowie zahlreiche Veröffentlichungen zu Bildungsbedingungen von Bentoniten bestätigen, dass Bentonite durch Alteration vulkanischer Sedimente in salinarer Umgebung entstehen und dort auch über geologische Zeiträume stabil bleiben können.

- In keinem der Fälle wurden neue Mineralphasen gebildet und Mineralauflösung fand nur in sehr begrenztem Umfang und innerhalb der ersten wenigen Versuchstage statt. Es ist wahrscheinlich, dass akzessorische Mineralphasen von diesen Lösungsprozessen betroffen waren und nicht die Smektite. Dies wird besonders dadurch deutlich, dass innerhalb der Gitterstruktur (Tetraeder- und Oktaederschicht) dieser Mineralphasen, welche durch die Schichtladung und Schichtladungsverteilung reflektiert wird, keine Kationen-Substitutionen ableiten lassen. Aufgrund dieser Ergebnisse ist davon auszugehen, dass sich langfristig an diesem Zustand keine Änderungen ergeben, solange die Umgebungsbedingungen nicht signifikant von den hier gewählten abweichen.

- Die physiko-chemischen Eigenschaften von Smektit wie Sorptions- und Quellfähigkeit werden durch die Salzlösungen negativ beeinflusst. Da diese Eigenschaften nach Entfernung des Salzes wiederhergestellt werden können, ist davon auszugehen, dass sich dieser negative Einfluss nur während des Kontaktes der Smektite mit Salzlösungen auswirkt. Dieser Einfluss ist reversibel und die günstigen Eigenschaften des Materials werden nicht permanent geschädigt. Die KAK ist während des Kontaktes mit Salzlösungen reduziert, obgleich auch in dieser Umgebung nach wie vor begrenzt Kationen-Austauschprozesse stattfinden.

- Eines der wichtigsten Probleme stellt jedoch die Bildung von Aggregaten und die damit verbundenen Erhöhung der Permeabilität während des Kontaktes mit Salzlösung dar. Die abdichtenden Eigenschaften des Smektits durch Quellung sind eingeschränkt, was letztlich zu einem Zusammenbruch der Barrierefunktion dieses Backfill-Materials führt.

LITERATURVERZEICHNIS

AkEnd. (2001) 2. Zwischenbericht - Stand der Diskussion, pp. 169. Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte.

Allen V. T. (1931) Ordovician bentonite in Missouri. *Geological Society of America Bulletin* **42**(1), 224-225.

Alther G. R. (1987) The qualifications of bentonite as a soil sealant. *Engineering Geology* **23**, 177-191.

Altmaier M., Metz V., Neck V., Müller R., and Fanghänel T. (accepted) Solid-liquid equilibria of $Mg(OH)_2$(cr) and $Mg_2(OH)_3Cl\ 4H_2O$(cr) in the system Mg-Na-H-OH-Cl-H_2O at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Appel D. (1989) Das Multibarrierenkonzept bei oberflächennahen Sonderabfalldeponien. *Die Geowissenschaften* **5**(133).

Arkai P., Merriman R. J., Roberts B., Peacor D. R., Toth M., and Ayora C. (1996) Crystallinity, crystallite size and lattice strain of illite-muscovite and chlorite; comparison of XRD and TEM data for diagenetic to epizonal pelites. In *European Journal of Mineralogy*, Vol. 8, pp. 1119-1137. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Naegele u. Obermiller).

Bahlburg H. and Breitkreuz C. (1998) *Grundlagen der Geologie*. Ferdinand Enke Verlag.

Bauer A. and Berger G. (1998) Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35 degrees and 80 degrees C. *Applied Geochemistry* **13**(7), 905-916.

Bauer A., Schäfer T., Dohrmann R., Hofmann H., and Kim J. I. (2001) Smectite stability in acid salt solutions and the fate of Eu, Th and U in solution. *Clay Minerals* **36**, 93-103.

Bauer A. and Velde B. (1999) Smectite transformation in high molar KOH solutions. *Clay Minerals* **34**, 259-273.

Bergstrom S. M., Huff W. D., and Kolata D. R. (1998a) The lower Silurian Osmundsberg K-bentonite; Part I, Stratigraphic position, distribution, and palaeogeographic significance. *Geological Magazine* **135**(1), 1-13.

Bergstrom S. M., Huff W. D., and Kolata D. R. (1998b) Early Silurian (Llandoverian) K-bentonites discovered in the southern Appalachian thrust belts, eastern USA: Stratigraphy, geochemistry, and tectonomagmatic and paleogeographic implications. *Gff* **120**, 149-158.

Bergstrom S. M., Huff W. D., Kolata D. R., and Ausich W. I. (1998) The Lower Silurian Thorn Hill K-bentonite complex in the Southern and Central Appalachians; I, Occurrence, age, and paleogeographic implications. *Geological Society of America 32nd annual meeting; North-Central Section and associated societies; 1998 abstracts with programs* **30**, 6.

Bergstrom S. M., Huff W. D., Kolata D. R., and Melchin M. J. (1997) Occurrence and significance of Silurian K-bentonite beds at Arisaig, Nova Scotia, eastern Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* **34**(12), 1630-1643.

Bergstrom S. M., Huff W. D., Kolata D. R., Yost D. A., and Hart C. (1997) A unique Middle Ordovician K-bentonite bed succession at Rostanga, S. Sweden. *Gff* **119**, 231-244.

Bertaut F. (1950) Raies de Deybe-Scherrer et répartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines. *Acta Crystallographica* **3**, 14-18.

BfS (2001) Jahresbericht 2001, pp. 67. Bundesamt für Strahlenschutz.

Bickmore B. R., Bosbach D., Hochella M. F., Jr., Charlet L., and Rufe E. (2001) In situ atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution; implications for phyllosilicate edge surface structures and dissolution mechanics. *American Mineralogist* **86**(4), 411-423.

BMI (1983) Sicherheitskriterien für die Endlagerung in einem Bergwerk - RdSchr. d. BMI v. 20.04.1983 - RS - AGK3 - 51579012 - GMBI, pp. 220ff. Bundesministerium des Inneren.

BMU (2001a) Endlagerung radioaktiven Abfalls. In *BMU Aktuell*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.

BMU (2001b) Sicherheitstechnische Einzelfragen zur Endlagerung. In *BMU Aktuell*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.

BMU (2001c) Zentrale Zwischenlager in Gorleben und Ahaus. In *BMU Aktuell*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.

BMU (2002) Endlager für Radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM). In *BMU Aktuell*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.

Boehler U. (1993) Der Wasseraufnahmeversuch nach ENSLIN/ NEFF zur Qualitaetskontrolle im Deponiebau. *Muell und Abfall* **25**(11), 813-820.

Borden D. and Giese R. F. (2001) Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Cation exchange capacity measurements by the ammonia-electrode method. *Clays and Clay Minerals* **49**(5), 444-445.

Brindley G. W. and Brown G. (1980) Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification, pp. 495. Mineralogical Society.

Bujdak J., Janek M., Madejova J., and Komadel P. (2001) Methylene blue interactions with reduced-charge smectites. *Clays and Clay Minerals* **49**(3), 244-254.

Bystroem A. M. (1954) "Mixed layer" minerals from the Ordovician bentonite beds at Kinnekulle, Sweden. *Nature (London)* **173**(4408), 783-784.

Bystroem A. M. (1956a) Clay-minerals in Ordovician bentonite beds in Scania; lermineralen i ordoviciska bentonitlager i Skane. *Norsk Geologisk Tidsskrift* **36**(2), 72.

Bystroem A. M. (1956b) [Monograph] Mineralogy of the Ordovician bentonite beds at Kinnekulle, Sweden. *Sveriges Geologiska Undersoekning, Serie C, Avhandlingar och Uppsatser* (no. 540), 62.

Bystroem A. M. (1957) The clay minerals in the Ordovician bentonite beds in Billingen, southwest Sweden. *Geologiska Foereningen i Stockholm Foerhandlingar* **79**(1), 52-56.

Cama J., Ganor J., Ayora C., and Lasaga C. A. (2000) Smectite dissolution kinetics at 80 degrees C and pH 8.8. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(15), 2701-2717.

Cama J., Ganor J., and Lasaga A. C. (1994) The kinetics of smectite dissolution. In *V. M. Goldschmidt Conference; extended abstracts.*, Vol. 58a (ed. Harte), pp. 140-141. Mineralogical Society.

Chipera S. J. and Bish D. L. (2001) Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Powder X-ray diffraction analyses. *Clays and Clay Minerals* **49**(5), 398-409.

Christidis G. E., Scott P. W., and Marcopoulos T. (1995) Origin of the bentonite deposits of eastern Milos, Aegean, Greece; geological, mineralogical and geochemical evidence. *Clays and Clay Minerals* **43**(1), 63-77.

Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., and Loubet M. (2002) Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology* **182**(1), 57-68.

Cuevas J., Garralon A., Ramirez S., and Leguey S. (2001) Hydrothermal alteration of a saponitic bentonite: mineral reactivity and evolution of surface properties. *Clay Minerals* **36**(1), 61-74.

Curtis C. D. (1990) Aspects of climatic influence on the clay mineralogy and geochemistry of soils, paleosols and clastic sedimentary rocks. *Journal of the Geological Society* **147**, 351-357.

Curtis C. D. (2000) Mineralogy in long-term nuclear waste management. In *EMU Notes in Mineralogy 2: Environmental Mineralogy*, Vol. 2 (ed. D. J. Vaughan and R. A. Wogelius), pp. 333-350. European Mineralogical Union.

Davis J. C. (1965) [Monograph] Bentonite deposits of the Clay Spur District, Crook and Weston counties, Wyoming.

Deer W. A., Howie R. A., and Zussman J. (1992) *An Introduction to The Rock Forming Minerals*. Prentice Hall. 720 pp.

Dohrmann R. and Echle W. (1996) Eine neue Standardmethode zur korrekten Bestimmung der Kationenaustauschkapazitaet von Rohstoffen fuer mineralische Deponiebasisabdichtungen. A new standard method for the correct analysis of cation exchange capacity of raw materials for sealing mineral waste disposal sites. In *Hauptversammlung der Deutschen Geologischen Gesellschaft, vol.148* (ed. J. Thein and A. Schaefer), pp. 93-94. Deutschen Geologischen Gesellschaft.

Drits V. A., Srodon J., and Eberl D. D. (1997) XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/ smectite; reappraisal of the Kubler index and the Scherrer equation. *Clays and Clay Minerals* **45**(3), 461-475.

Duphorn K. and Anonymous. (1986) Das subrosive Sicherheitsrisiko bei der geplanten Endlagerung von radioaktiven Abfaellen im Salzstock Gorleben aus quartaergeologischer Sicht. The risk of Quaternary dissolution at Gorleben Salt Dome related to nuclear waste disposal. In *Endlagerung Anthropogeologie der Mensch als geologischer Faktor; Vortragsveranstaltung der deutschen geologischen Gesellschaft. Waste disposal; man as a geological factor; addresses of the German Geological Society*, pp. 105-120. Dtsch. Geol. Ges.

Eberl D. D. and Blum A. (1993) Illite crystallite thickness by X-ray diffraction. In *Computer applications to X-ray powder diffraction analysis of clay minerals.*, Vol. 5 (ed. Reynolds and C Jr. ; Walker), pp. 124-153. The Clay Minerals Society.

Eberl D. D., Drits V. A., Srodon J., and Nüesch R. (1996) MudMaster: A Program for calculating Craystallite Size Distributions and Strain from the Shapes of X-Ray Diffraction Peaks. *U.S. Geological Survey Open-File Report* **96**(171), 1-55.

Eberl D. D. and Hower J. (1977) The hdrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay. *Clays and Clay Minerals* **25**, 215-227.

Eberl D. D., Nueesch R., Sucha V., and Tsipursky S. (1998) Measurement of fundamental illite particle thicknesses by X-ray diffraction using PVP-10 intercalation. *Clays and Clay Minerals* **46**(1), 89-97.

Eberl D. D. and Velde B. (1989) Beyond the Kubler index. *Clay Minerals* **24**(4), 571-577.

Eberl D. D., Velde B., and McCormick T. (1993) Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH. *Clay Minerals* **28**, 49-60.

Elliott W. C., Edenfield A. M., Wampler J. M., Matisoff G., and Long P. E. (1999) The kinetics of the smectite to illite transformation in Cretaceous bentonites, Cerro Negro, New Mexico. *Clays and Clay Minerals* **47**(3), 386-296.

Elzea J. and Murray H. H. (1994) Bentonite. In *Industrial minerals and rocks* (ed. D. D. Carr), pp. 233-246. Society for Mining.

Enslin O. (1933) Über einen Apparat zur messung der Flüssigkeitsaufnahme an quellbaren und porösen Stoffen. In *Chemische Fabrik*, Vol. 6, pp. 147 S.

Fanghänel T. N., V.; Kim, J. I. (1996) The ion product of H_2O, dissociation constant of H_2CO_3 and Pitzer parameters in the system $Na^+/H^+/OH^-/HCO_3^-/CO_3^{--}/ClO_4^-/H_2O$ at 25°C. *Journal of Solution Chemistry* **25**, 327-343.

Felmy A. R., Rai D., and Mason M. J. (1991) The solubility of hydrous thorium(IV) oxide in chloride media: Development of an aqueous ion-interaction model. *Radiochimica Acta* **55**, 177-185.

Füchtbauer H. (1989) Sandsteine. In *Sedimente und Sedimentgesteine* (ed. H. Füchtbauer), pp. 1141. Schweizerbart´sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller).

Furrer G., Zysset M., and Schindler P. W. (1993) Weathering kinetics of montmorillonite: Investigations in batch and mixed-flow reactors. In *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions* (ed. D. A. C. Manning, P. L. Hall, and C. R. Hughes), pp. 243-262. Chapman & Hall.

Gömmel R. (1997) Endlagerung radioaktiver Abfälle. *Spektrum der Wissenschaft* **97**(1), 98-105.

Grace M. R., Hislop T. M., Hart B. T., and Beckett R. (1997) Effect of saline groundwater on the aggregation and settling of suspended particles in a turbid Australian river. *Colloids and surfaces* **120**, 123-141.

Häusler W. and Stanjek H. (1988) A refined procedure for the determination of the laher charge with alkylammonium ions. *Clay Minerals* **13**, 333-337.

Herbert H.-J. (1999) Zur Geochemie und geochemischen Modellierung hochsalinarer Lösungen. *Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte* **SD1**, 392.

Herbert H. J. and Moog H. (1998) Ion exchange, water uptake, swelling and swelling pressure of MX-80 bentonite in high saline brines. In *23rd general assembly of the European Geophysical Society; Part 1, Society symposia, solid earth geophysics and geology.*, Vol. 1 (ed. Anonymous), pp. 267. European Geophysical Society.

Herbert H.-J. and Moog H. C. (1999) Cation exchange, interlayer spacing, and water content of MX-80 bentonite in high molar saline solutions. *Engineering Geology* **54**, 55-65.

Hofmann H., Bauer A., and Warr L. N. (2002) XCharge- ein Computerprogramm zur Berechnung der Schichtladung und Schichtladungsverteilung niedrig geladener Schichtsilikate mit Hilfe der Alkylammonium-Methode. *Grundlagen und Benutzerhandbuch*, pp. 27. FZKA 6744, Forschungszentrum Karlsruhe.

Hover V. C., Walter L. M., Peacor D. R., and Martini A. M. (1999) Mg-smectite authigenesis in a marine evaporative environment, Salina Ometepec, Baja California. *Clays and Clay Minerals* **47**(3), 252-268.

Howard S. A. and Preston K. D. (1989) Profile fitting of powder diffraction patterns. In *Reviews in Mineralogy 20: Modern powder diffraction.*, Vol. 20 (ed. D. L. Bish and J. E. Post), pp. 217-275. Mineralogical Society of America.

Huertas F. J., Caballero E., Jimenez d. C. C., Huertas F., and Linares J. (2001) Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions. *Applied Geochemistry* **16**(4), 397-407.

Huff W. D., Bergstrom S. M., Kolata D. R., and Sun H. (1998) The Lower Silurian Osmundsberg K-bentonite; Part II, Mineralogy, geochemistry, chemostratigraphy and tectonomagmatic significance. *Geological Magazine* **135**(1), 15-26.

Huff W. D., Muftuoglu E., Kolata D. R., Bergstroem S. M., and Anonymous. (1998) The Ordovician Millbrig and Kinnekulle K-bentonites; are they equivalent? In *Geological Society of America, 1998 annual meeting*, Vol. 30, pp. 191. Geological Society of America (GSA).

IAEA (1995) The Principles of Radioactive Waste management. International Atomic Energy Agency.

IAEA (1997) Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and the Safety of Radioactive Waste Management. *Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and the Safety of Radioactive Waste Management*.

Inoue A. (1983) Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment. *Clays and Clay Minerals* **31**, 81-91.

Jasmund K. (1993) Bildung und Umbildung von Tonmineralen. In *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt* (ed. K. Jasmund and G. Lagaly), pp. 168-192. Steinkopff Verlag.

Jasmund K. and Lagaly G. (1993) Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt, pp. 490. Steinkopff Verlag.

JCPDS (1980) *Mineral powder diffraction file search manual; chemical name, Hanawalt, Fink, mineral name*. JCPDS Int. Cent. Diffr. Data, Joint Comm. Powder Diffr. Stand.

JCPDS (1984) *Powder diffraction file, sets 25 to 26*. JCPDS Int. Cent. Diffraction Data.

Jennings S. and Thompson G. R. (1986) Diagenesis of Plio-Pleistocenesediments of the Colorado River Delta, southern California. *Journal of Sedimentology and Petrology* **56**, 89-98.

Jonas E. C. and Thomas G. L. (1960) Hydration properties of potassium deficient clay micas. In *Clays and clay minerals, V. 8.* (ed. Swineford and Ada), pp. 183-192.

Kahr G. and Madsen F. T. (1995) Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. *Applied Clay Science* **9**(5), 327-336.

Kasbohm J., Venz C., Henning K.-H., and Herbert H.-J. -. (2000) Zu Aspekten einer Langzeitsicherheit von Bentonit in hochsalinaren Lösungen. In *Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e. V.- Beiträge zur Jahrestagung*, Vol. 7 (ed. R. Hermanns Stengele and M. Plötze), pp. 158-170.

Khandaker N. I., Vondra C. F., Seifert K. E., and Anonymous. (1990) Geochemistry and provenance of Cretaceous bentonites; Wyoming and Montana. In *AGU 1990 fall meeting*, Vol. 71, pp. 1712. American Geophysical Union.

Kienzler B. and Loida A. (2001) Endlagerrelevante Eigenschaften von hochradioaktiven Abfallprodukten. In *Charakterisierung und Bewertung. Empfehlung des Arbeitskreises HAW-Produkte.*, Vol. FZKA 6651, pp. 118. Forschungszentrum Karlsruhe.

Kim J. I. (1999) Is the thermodynamic approach appropriate to describe natural dynamic systems? (Status and limitations). *EURADWASTE'99*.

Kim J. I., Gompper K., and Geckeis H. (2001) Forschung zur Langzeitsicherheit der Endlagerung hochaktiver Abfälle. In *Radioaktivität und Kernenergie*, pp. 118 - 129. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH.

Kim J. I. and Grambow B. (1999) Geochemical assessment of actinide isolation in a German salt repository environment. *Engineering Geology* **52**, 221-230.

Klug H. P. and Alexander L. E. (1954) [Monograph] X-ray diffraction procedures; for polycrystalline and amorphous materials. xiii.

Komareni S. and White W. B. (1983) Hydrothermal reaction of strontium and transuranic simulator elements with clay minerals, zeolites and shales. *Clays and Clay Minerals* **31**, 113.

Komarneni S. and Roy D. M. (1983) Alteration of clay minerals and zeolites in hydrothermal brines. *Clays and Clay Minerals* **31**(5), 383-391.

Lagaly G. (1991) Erkennung und Identifizierung von Tonmineralen mit organischen Stoffen. In *Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen.* (ed. Tributh, Heinz ; Lagaly, and Gerhard), pp. 86-130. Deutsche Ton- u. Tonmineralgruppe.

Lagaly G. (1993a) Reaktionen der Tonminerale. In *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt* (ed. K. Jasmund and G. Lagaly), pp. 89-167. Steinkopff Verlag.

Lagaly G. (1993b) Praktische Verwendung und Einsatzmöglichkeiten von Tonen. In *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt* (ed. K. Jasmund and G. Lagaly), pp. 358-427. Steinkopff Verlag.

Lagaly G. (1994) Layer charge determination by alkylammonium ions. In *Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals.*, Vol. 6 (ed. Mermut), pp. 1-46. The Clay Minerals Society.

Lagaly G., Fernandez G. M., and Weiss A. (1976) Problems in layer-charge determination of montmorillonites. *Clay Minerals* **11**(3), 173-187.

Lagaly G. and Köster H. M. (1993) Tone und Tonminerale. In *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt* (ed. K. Jasmund and G. Lagaly), pp. 1-32. Steinkopff Verlag.

Lagaly G., Schulz O., and Zimehl R. (1997) *Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. Steinkopff Verlag.

Lagaly G. and Weiss A. (1970a) Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf ebenen Silicatoberflächen. Teil I: Darstellung der n-Alkylammoniumderivate von glimmerartigen Schichtsilicaten. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **237**(1), 266-272.

Lagaly G. and Weiss A. (1970b) Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberflächen. Teil II: Paraffinähnliche Strukturen bei den n-Alkylammonium-Schichtsilicaten mit hoher Schichtladung (Glimmer). *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **237**(2), 364-368.

Lagaly G. and Weiss A. (1970c) Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberflächen. Teil III: Paraffinähnliche Strukturen bei den n-Alkylammonium-Schichtsilicaten mit mittlerer Schichtladung (Vermiculite). *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **238**(1-2), 485-493.

Lagaly G. and Weiss A. (1971) Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberflächen. Teil IV: Anordnung von n-Alkylammoniumionen bei niedrig geladenen Schichtsilicaten. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **243**, 48-55.

Lagaly G., Weiss A., and Fitz S. (1975) The layer charge of mica-type layer silicates. In *International clay conference; abstracts.*, pp. 166. Univ. Nac. Auton. Mex., Inst.

Laird D. A. (1994) Evaluation of the structural formula and alkylammonium methods of determining layer charge. In *Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals.*, Vol. 6 (ed. Mermut), pp. 80-103. The Clay Minerals Society.

Laird D. A., Scott A. D., and Fenton T. E. (1989) Evaluation of the alkylammonium method of determining layer charge. *Clays and Clay Minerals* **37**(1), 41-46.

Lanson B. (1997) Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting): A convenient way to study clay minerals. *Clays and Clay Minerals* **45**(2), 132-146.

Lanson B. and Kubler B. (1994) Experimental determinations of the coherent scattering domain size distribution of natural mica-like phases with the Warren-Averbach technique. *Clays and Clay Minerals* **42**(4), 489-494.

Lippmann F. (1977) The solubility products of complex minerals, mixed crystals, and three-layer clay minerals. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Abhandlungen* **130**(3), 243-263.

Lippmann F. (1979) Stabilitaetsbeziehungen der Tonminerale. Stability relationships of clay minerals. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Abhandlungen* **136**(3), 287-309.

MacEwan D., Amil A. R., and Brown G. (1961) Interstratified clay minerals, Chapter 11. In *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals, 2d edition.*, pp. 393-445.

MacEwan D. M. C. (1956) Fourier Transform Methods for Studying Scattering from Lamellar Systems I. A Direct Method for Analysing Interstratified Mixtures. *Kolloid Zeitschrift* **148**, 96-108.

MacEwan D. M. C. (1958) Fourier Transform Methods for Studying X-Ray Scattering from Lamellar Systems II. The calculation of X-Ray diffraction effects for various types of interstratification. *Kolloid Zeitschrift* **156**, 61-67.

MacEwan D. M. C. and Ruiz Amil A. (1959) Fourier Transform Methods for Studying X-Ray Scattering from Lamellar Systems III. Some Calculated Diffraction Effects of Practical Importance in Clay Mineral Studies. *Kolloid Zeitschrift* **162**, 93-100.

Madsen F. T. (1998) Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals* **33**, 109-129.

Malla P. B. and Douglas L. A. (1987) Identification of expanding layer silicates: Layer charge vs. expansion properties. *International Clay Conference, 1985*, 277-283.

McNeil B. L. (1970) Prediction of Interlayer Swelling of Clays in Mixed-Salt Solutions. *Proceedings - Soil Science Society of America* **34**(2), 201-206.

Meier L. P. and Kahr G. (1999) Determination of the Cation Exchange Capacity of Clay Minerals using the Complexes of Copper(II) Ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals* **47**(3), 386-388.

Mermut A. R. and Cano A. F. (2001) Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Chemical analyses of major elements. *Clays and Clay Minerals* **49**(5), 381-386.

Mermut A. R. and Lagaly G. (2001) Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2 : 1 layers. *Clays and Clay Minerals* **49**(5), 393-397.

Metz V. (2001) Dissolution kinetics of smectite and kaolinite. Ph.D. Dissertation, Ben-Gurion University of the Negev.

Metz V. and Ganor J. (1999) Congruent Dissolution of Smectite in a Flow-Through System. *Mineral Water Interactions - Close to Equilibrium: Workshop of the Forschungszentrum Karlsruhe held at Speyer 25th and 26th of March 1999*, 88-91.

Moll W. F., Jr., Costanzo P. M., and Guggenheim S. (2001) Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays; geological origin. *Clays and Clay Minerals* **49**(5), 374-380.

Moll W. F., Jr., Johns W. D., and van Olphen H. (1975) Source Clay Minerals. In *International clay conference; abstracts*, pp. 197-198. Univ. Nac. Auton. Mex.

Moore D. M. and Reynolds R. C. J. (1997) *X-Ray Diffracton and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press.

Müller G. (1988) Evaporite (Salzgesteine). In *Sedimente und Sedimentgesteine*, Vol. II (ed. H. Füchtbauer), pp. 1141. E. Schweizerbart´sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller).

Mueller-Vonmoos M., Kahr G., Bucher F., and Madsen F. T. (1990) Investigation of Kinnekulle K-bentonite aimed at assessing the long-term stability of bentonites under repository conditions. In *Engineering Geology*, Vol. 28 (ed. R. Pusch), pp. 269-280. Elsevier.

Müller-Vonmoos M. and Kohler E. E. (1993) Geotechnik und Entsorgung. In *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt* (ed. K. Jasmund and G. Lagaly), pp. 312-357. Steikopff Verlag.

Mystkowski K., Srodon J., and Elsass F. (2000) Mean thickness and thickness distribution of smectite crystallites. *Clay Minerals* **35**(3), 545-557.

Nagy K. L. (1995) Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In *Chemical weathering rates of silicate minerals.*, Vol. 31 (ed. A. F. White and S. L. Brantley), pp. 173-233. Mineralogical Society of America.

Neff H. K. (1959) Über die Messung der Wasseraufnahme ungleichförmig bindiger anorganischer Bodenarten in einer neuen Ausführung des Enslin-Gerätes. *Bautechnik* **39**(11), 415-421.

O'Brien. (1971) Fabric of kaolinite and illite floccules. *Clays and Clay Minerals* **19**, 353-359.

OECD (1984) Geological disposal of radioactive waste.

Reynolds R. C. J. and Reynolds R. C. J. I. (1996) *NEWMOD-FOR-WINDOWS, A Computer Program for the Calculation of One-Dimensional Diffraction Patterns of Mixed-Layered Clay Minerals*.

Schlabach S. (2000) Auflösungsexperimente von Kaolinit, Montmorillonit, Illit, Serzit und Talk in Batch- und Durchfluß-Reaktoren. Dissertation, Georg-August-Universität.

Schmidt K. and Walter R. (1990) *Erdgeschichte*. De Gruyter.

Schmincke H.-U. (1989) Pyroklastische Gesteine. In *Sedimente und Sedimentgesteine* (ed. H. Füchtbauer), pp. 1141. Schweizerbart´sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller).

Schwertmann U. and Niederbudde E.-A. (1993) Tonminerale in Böden. In *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt* (ed. K. Jasmund and G. Lagaly), pp. 212-265. Steinkopff Verlag.

Schwibach J. (1990) Zur Langzeitsicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle. *Atomwirtschaft* **29**, 24-32.

Sjoeberg E. L. and Rickard D. T. (1984) Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62 degrees C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**(3), 485-493.

Slaughter M. and Earley J. W. (1965) *Mineralogy and geological significance of the mowry bentonites, wyoming*.

Störr M. (1993) Lagestätten von Tonrohstoffen. In *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt* (ed. K. Jasmund and G. Lagaly), pp. 193-211. Steinkopff Verlag.

Studds P. g., Stewart D. I., and Cousens T. W. (1998) The effects of salt solutions on the properties of bentonite-sand mixtures. *Clay Minerals* **33**(4), 651-660.

Stul M. S. and Van L. L. (1982) Particle-size distribution, cation exchange capacity and charge density of deferrated montmorillonites. *Clay Minerals* **17**(2), 209-216.

Sylwester E. R., Hudson E. A., and Allen P. G. (2000) The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(14), 2431-2438.

Trusheim F. (1957) Über Halokinese und ihre Bedeutung für die strukturelle Entwicklung Nordwestdeutschlands. *Z. deutsch. geol. Ges.* **109**, 111-151.

Vallés J. M., Burlando L., Chiachiarini P., Giaveno M. A., and Impiccini A. (1989) Geological and gegetical features of the upper cretaceous bentonite deposit of Northpatagonia, Argentina. *Contribución al P. IC. G. -24. Cretácio de América Latina, Buenos Aires*, 79-98.

Vallés J. M. and Giusiano A. (2001) Bentonitic and Kaolin Deposits in Extra-Andean Patagonia and Soils in the Andean region. Field Excursion Guide Book. *12th International Clay Conference*.

Verwey E. J. W. and Overbeek J. T. G. (1948) *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*. Elsevier, New York

Warr L. N. and Nieto F. (1998) Crystallite thickness and defect density of phyllosilicates in low-temperature metamorphic pelites; a TEM and XRD study of clay-mineral crystallinity-index standards. In *XRD and electron-microscopy investigations of layer silicates* (ed. R. F. Martin), pp. 1453-1474. Mineralogical Association of Canada.

Warr L. N. and Peacor D. R. (2002) Evaluation of X-ray diffraction methods for determining the crystal growth mechanisms of clay minerals in mudstones, shales and slates. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen = Bulletin Suisse de Mineralogie et Petrographie* **82**(2), 187-202.

Warren B. E. and Averbach B. L. (1953) The effect of cold-work distortion on X-ray patterns. *Journal of Applied Physics* **21**, 595-599.

Wolery T. J. (1992) EQ3/6. A software package for geochemical modeling. University of California, Lawrence Livermore National Laboratory.

Ziegler P. A. (1982) *Geological Atlas of Western and Central Europe*. Elsevier.

Zysset M. and Schindler P. W. (1996) The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(6), 921-931.

Anhang A Ergänzungen und Daten

Anhang .A.1 Ergänzungen zur Methodik und experimentellen Vorgehensweise

Prinzip der pH Messung

Die pH Messung einer Lösung bzw. Elektrolyts beruht auf der Messung eines elektrochemischen Spannungspotenzials zwischen zwei Elektroden, welches direkt von der Elektrolytkonzentration abhängig ist. Im Prinzip kann die pH-Wert Messung mit einer Batterie verglichen werden, wobei der negative Pol der Batterie von einer Referenzelektrode gebildet wird. Die Messelektrode besteht meist aus einem Glasrohr, dessen Ende eine Kappe aus H^+ Ionen sensitivem Spezialglas enthält. Das Innere der Messelektrode ist mit einer Pufferlösung mit bekanntem pH-Wert gefüllt, in die ein Silberdraht mit Silber/Silberchloridspitze eintaucht und so den elektrischen Kontakt herstellt. Die Messelektrode ist empfindlich gegenüber H^+ Ionen und entwickelt ein elektrisches Potential, proportional zur H^+ Ionenaktivität im Messmedium. Die Referenzelektrode ist mit einer Kaliumchloridlösung gefüllt, welche über das sogenannte Diaphragma langsam in das wässrige Messmedium ausfließt. Umgekehrt fließt Messmedium in die Elektrode, falls dessen Konzentration über der des Referenzelektrolytes liegt. Hierdurch wird der elektrische Kontakt zum Messmedium hergestellt und der Stromkreis geschlossen. Mathematisch wird der Vorgang der Spannungsbildung an der Elektrode durch die Nernst'sche Gleichung beschrieben

$$E = \frac{E' + 2{,}3 \cdot R \cdot T}{F \cdot \log\left(\frac{H^+}{H^+{}_i}\right)} \tag{A-1}$$

E = mV-Signal der Elektrode
E' = Elektrodenkonstante
R = allgemeine Gaskonstante
T = Temperatur
F = Faraday-Konstante
H^+ = Aktivität H^+ Ionen in Meßlösung
$H^+{}_i$ = Aktivität $H^+{}_i$ Ionen des Innenpuffers

vereinfacht lautet Gleichung A-1:

$$E = E' + t \cdot (7 - pH) \tag{A-2}$$

wobei t eine Temperaturfunktion darstellt, 7 den pH-Wert des Innenpuffers der Elektrode und pH den Wert der Messlösung. Ist der pH-Wert der Messlösung auch 7, wird der Wert in der Klammer 0 und die Spannung E nur noch so groß wie die Elektrodenkonstante E'.

Herstellung der Salzlösungen

Alle verwendeten Salzlösungen wurden mit Reinchemikalien (zur Analyse) und deionisiertem Milli-Q Wasser mit einem spezifischen Widerstand von 18,2 MΩ cm^{-1} unter Luftatmosphäre hergestellt. Die Herstellung der Q-Lösung erfolgte nach der Anleitung von Kienzler & Loida (2001). Da die Salze bei 70°C im Gleichgewicht sind, wurde die gesättigte Lösung nach Abkühlung auf 25°C abfiltriert und der klare Überstand für weitere Experimente verwendet. Die Lösung entspricht in ihrer Zusammensetzung einer Salzlösung wie sie im Bergwerk Asse zu erwarten ist. Details zur Zusammensetzung und pH der Ausgangslösung sind im Abschnitt „Charakterisierung der Ausgangsmaterialien" im Ergebnisteil beschrieben.

Herstellung der Präparate für RDA zur Charakterisierung der Mineralogie

Vom getrockneten Probenmaterial wurde ein kleiner Teil entnommen und in einer Achat-Reibschale vorsichtig zerrieben, um eventuell vorhandene Aggregate oder Klumpen zu zerkleinern. Von diesem Pulver wurden anschließend 90 mg ± 0,1 mg eingewogen, in einem Falcon- Zentrifugenröhrchen mit 3 ml ± 0,02 ml zweifach destilliertem Wasser aufgenommen und für einige Sekunden mit einer Ultraschall-Spitze dispergiert. Anschließend wurden je Präparat (2 je Probe) 1,5 ml der Suspension auf einen 3 x 3 cm Glasträger pipettiert und an der Luft getrocknet. Die Herstellung von Texturpräparaten ist von besonderer Bedeutung, da die Schichtsilikate aufgrund ihres Habitus und ihrer geringen Partikelgröße (speziell der Tonminerale) praktisch fast ausschließlich aus a-b Flächen (relativ zum Volumen) bestehen, welche Röntgenreflexe erzeugen können. Daher ist es wichtig, die Partikel mit ihrer a-b Fläche parallel zur Basisfläche des Trägers zu orientieren. Diese Orientierung findet sehr gut durch Sedimentation aus einer Suspension statt.

Neben den Texturpräparaten wurden von den unbehandelten Ausgangsmaterialien zusätzlich Pulverpräparate mit zufälliger Orientierung aller anwesenden Mineralphasen hergestellt, um die mineralogische Zusammensetzung der gesamten Bentonit- Fraktion zu analysieren.

Herstellung der Präparate für die Modellierung mit MUDMASTER

Mit MUDMASTER wurden alle Proben des Wyoming- Montmorillonits SWy-2 modelliert. Zur Herstellung der Präparate wurden vom Ca- gesättigten, trockenen Pulver jeder Probe 1 mg mit 1 ml H_2O (bidest.) aufgenommen und mittels Ultraschallmikrosonde dispergiert. Anschließend wurde die Dispersion auf einen 3 x 3 cm Glasträger pipettiert und unter Luftatmosphäre getrocknet. Die lufttrockenen Präparate wurden unter gleichbleibender relativer Luftfeuchte von 28% ± 2% (um eine konstante 2-H_2O Hydrathülle zu gewährleisten) einzeln von 2° bis 35° 2θ mit einer Schrittweite von 0,02° für je 3 Sekunden gemessen.

Herstellung der Präparate zur Bestimmung der KAK

Von allen zu messenden Proben wurden ca. 100 mg ± 0,01 mg eingewogen und die Werte notiert. In einem 50 ml Falcon- Zentrifugenröhrchen wurden anschließend 20-30 ml H_2O bidest. zugegeben und durch Schütteln in Suspension gebracht. Zur Suspension wurden exakt

10 ml ± 0,01 ml Cu(II)-Triethylentetramin Lösung pipettiert. Um den Einfluss der im Rahmen von vorläufigen Experimenten beobachteten Aggregatbildung auf die KAK zu bestimmen, wurde von Proben der Serie IBECO und TIXOTON zum Vergleich je einmal eine Probe, welche 2 mal gewaschen wurde und eine Probe, welche 8 mal gewaschen und mit Hilfe von Ultraschall dispergiert wurde, nebeneinander auf diese Weise behandelt. Während die weniger gründlich gewaschene Probe nach Zugabe der Austauschlösung nur durch Schütteln in Suspension gebracht wurde, wurde die gründlich gewaschene Probe zusätzlich mit Ultraschall dispergiert. Alle Proben wurden anschließend auf 50 ml ± 0,1 ml (Eichstrich des Röhrchens) aufgefüllt und zum Kationentausch 1 Stunde bei 25°C auf einem Rollentisch in Bewegung gehalten. Nach dem Austausch wurden die Feststoffe durch Zentrifugieren 15 Minuten bei 3000 U/min abgetrennt. Vom glasklaren Überstand wurden für die Messung mit UV-VIS mit einer Pipette vorsichtig 2 ml in eine Plexiglasküvette überführt und sofort gemessen.

Da sich die KAK auf das Gewicht des Smektits bezieht, darf dieser kein Wasser mehr enthalten, da dies das Ergebnis verfälschen würde. Zur Bestimmung des Trockengewichtes wurden je Probe ca. 500 mg ± 0,01 mg eingewogen und für 24 Stunden bei 105°C im Ofen getrocknet und anschließend erneut gewogen. Aus der Differenz der Werte ergibt sich der Wassergehalt der Probe in %, welcher in die Berechnung der KAK einbezogen werden muss, da die ausgetauschten Proben noch das Wasser enthielten.

Herstellung der Präparate zur Bestimmung der Schichtladung

Zur Bestimmung der Schichtladung muss der Bereich jener Alkyl- Ketten gefunden werden, in welcher die Alkyl- Doppelschicht gebildet wird. Da dieser Bereich nicht bekannt ist, müssen möglichst viele Alkyl- Ketten je Probe in den Zwischenschichtraum gebracht werden. Für die hier vorgestellten Versuche wurden die Alkyl-Ketten zwischen n=3 (3 Kohlenstoffatome) und n=18 (18 Kohlenstoffatome) außer n=17 angewendet. Aus diesem Umstand ergibt sich eine Zahl von 15 einzelnen Präparaten je Probe, von welchen jedes mit einer anderen Alkyl-Kette versetzt wird. Aufgrund der hohen resultierenden Anzahl von Einzelproben musste die Zahl der zu untersuchenden Proben reduziert werden. Von den Bentoniten IBECO und TIXOTON wurde das unbehandelte Ausgangsmaterial präpariert, sowie die für je 3, 80 und 150 Tage mit Q-Lösung behandelte. Vom Wyoming- Montmorillonit wurde ebenfalls das unbehandelte Ausgangsmaterial sowie das für 800 Tage mit 1M NaCl und 1M KCl behandelte Material untersucht. Vom Lago-Pellegrini- Bentonit wurden Proben aus dem Bentonit Horizont an der Basis der Abfolge sowie aus dem Bentonit- reichen Schiefer im direkten Kontakt mit Gipsadern genommen und analysiert.

Von jeder der aufgelisteten Proben wurden vom trockenen Tonpulver 15 mal je ca. 100 mg eingewogen und in 15 ml Oak Ridge pp Zentrifugenröhrchen gefüllt. Jede der 15 Einzelproben je Ausgangsprobe wurde anschließend mit 4 ml einer diskreten Alkyl- Kette in Form einer Alkylammoniumchlorid- Lösung versetzt. Die Herstellung der Lösungen ist in Lagaly (1991) detailliert beschrieben. Alle Proben wurden danach mit Hilfe von Ultraschall für einige Sekunden dispergiert und für 24 Stunden bei 60°C im Ofen gelagert. Um sicher zu gehen, dass der Austauschprozess vollständig abläuft, wurde dieser Vorgang ein weiteres mal

durchgeführt, nachdem die alte Austauschlösung durch Zentrifugieren von den Feststoffen getrennt wurde. Um eine Klumpenbildung der Alkyl-Moleküle im Zwischenschichtraum der Tonminerale und somit eine zusätzliche Aufweitung des Schichtabstandes zu verhindern, wurde überschüssiges Alkylammonium durch mindestens 8-faches Waschen mit Ethanol entfernt. In jedem Waschgang wurden zu dem Feststoff 4 ml reinstes Ethanol (99,8%) zugegeben und anschließend mit Ultraschall für einige Sekunden dispergiert. Anschließend wurden die Proben für jeweils 2 Stunden bei 60°C im Ofen gelagert und zwischendurch geschüttelt. Danach wurde die Waschlösung durch Zentrifugieren getrennt und der Vorgang wiederholt. Die Proben wurden mindestens so lange gewaschen, bis durch Pipetieren der Waschlösung auf einen Glasträger nach dessen Trocknung keine Schlieren von Alkylammoniumchlorid mehr erkennbar waren. Bei den langkettigen Lösungen waren teils bis zu 12 Waschgänge erforderlich.

In einem letzten Schritt vor der Präparation wurden die Proben mit 2 ml Ethanol aufgenommen und dispergiert. Zu der Dispersion wurden ca. 10 Gewichtsprozent Talk (< 2 μm) als interner Standard hinzugefügt, um das RDA Diffraktogramm zu eichen. Von dieser Mischung wurde 1 ml auf einen 3 x 3 cm Glasträger für die RDA pipettiert und 24 h unter Luftatmosphäre getrocknet. Die getrockneten Präparate wurden zusätzlich für weitere 24 h im Exsikator über Phosphorpentoxid unter Vakuum dehydriert, um eine Schichtaufweitung durch Hydration zu verhindern. Die Messungen erfolgten einzeln direkt nach Entnahme der dehydrierten Präparate aus dem Exsikator, während die restlichen Proben erneut evakuiert wurden.

Anhang .A.2 Messgeräte, Messparameter und Parameter der Modelle

Röntgendiffraktometer

Gerät:	Siemens D500
Strahlung:	CuKα
Wellenlänge:	1,541 nm
Aperturblende:	1°
Detektorblende:	0,15°
Goniometer:	Bragg-Brentano-Einkreis; $\theta/2\theta$
Spannung:	40 kV
Stromstärke:	30 mA

Messparameter Pulverpräparate	
Startwinkel	2°
Endwinkel	70°
Schrittweite	0,02°
Messzeit je Schritt	0,5 s

Messparameter Texturpräparate	
Startwinkel	2°
Endwinkel	35°
Schrittweite	0,02°
Messzeit je Schritt	2 s

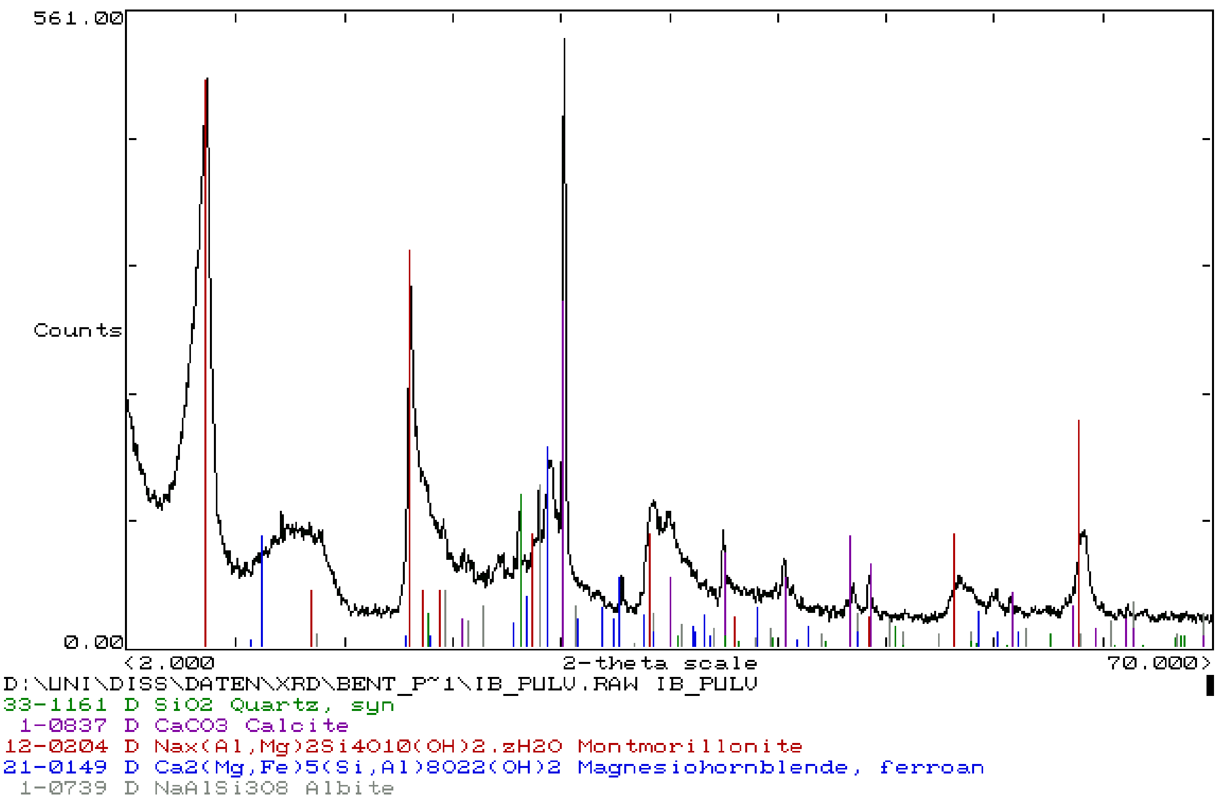
Messparameter Schichtladung	
Startwinkel	3°
Endwinkel	10°
Schrittweite	0,02°
Messzeit je Schritt	3 s

Messparameter MUDMASTER	
Startwinkel	3°
Endwinkel	10°
Schrittweite	0,02°
Messzeit je Schritt	10 s

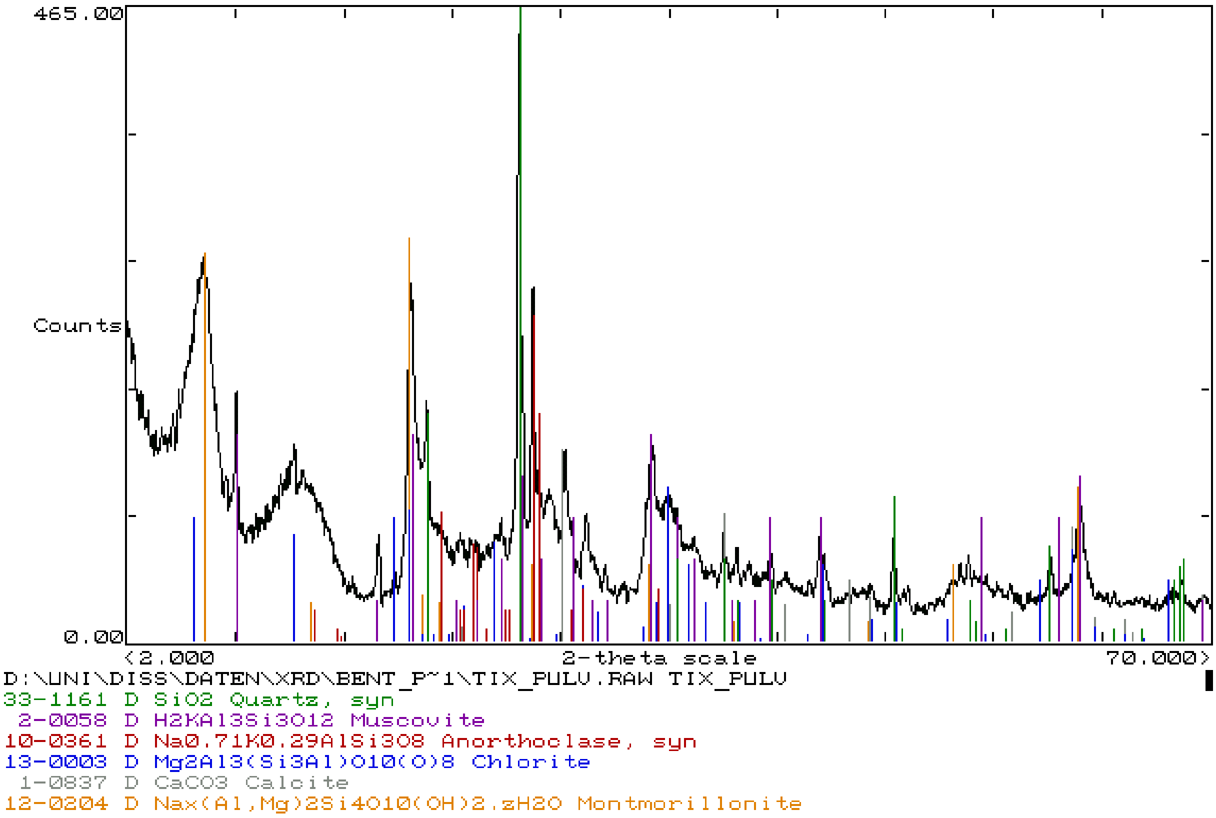
Messparameter REM	
Beschleunigungsspannung	20 KV
Probenstrom	150 pA
Detektor	Sekundäre Elektronen

JCPDS Standards zur RDA-Mineralphasenidentifikation

Mineral	**Code**	**Mineralformel**	**Mineralname JCPDS**
Albit	3-0508	$NaAlSi_3O_8$	albite
Calcit	5-0586	$CaCO_3$	calcite, syn
Chlorit	2-0028	$(Mg,Fe)_5(Al,Si)_5O_{10}(OH)_2$	chlorite
Hornblende	21-0149	Ca2(Mg,Fe)5(Si,Al)8°22(OH)2	magnesiohornblende, ferroan
Illit	2-0056	$KAl_2Si_3AlO_{10}$ $(OH)_2$	illite
Montmorillonit	12-0204	Na_x(Al,Mg)2Si4O10(OH)2.zH_2O	montmorillonite
Muskovit	2-0058	$H_2KAl_3SiO_{12}$	muscovite
Orthoklas	19-0931	$KAlSi_3O_8$	orthoclase
Quarz	46-1045	SiO_2	quartz, syn
Talk	29-1493	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	talc



RDA-Profil eines Pulverpräparates von IBECO mit Identifikation der Mineralphasen nach JCPDS-Standards.

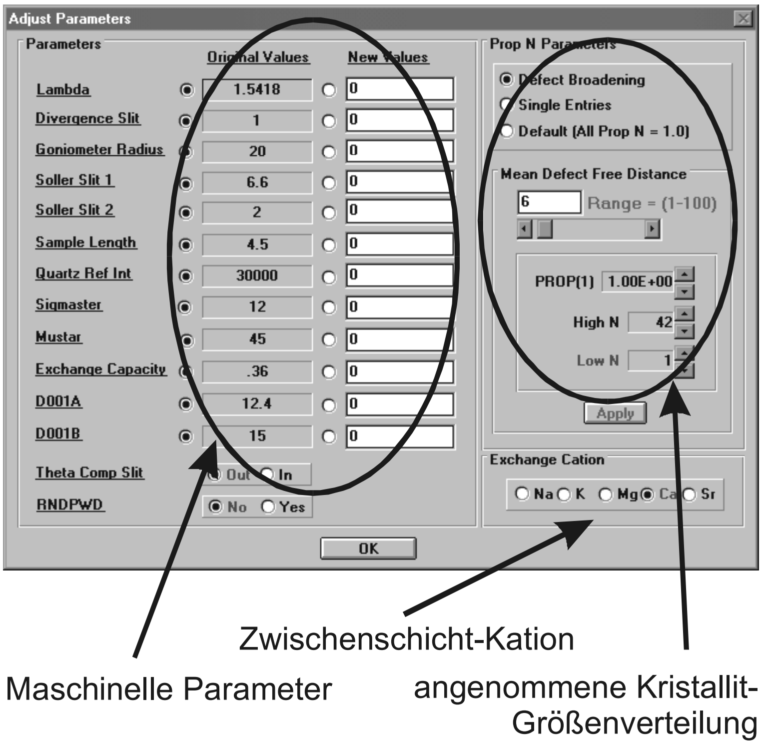


RDA-Profil eines Pulverpräparates von TIXOTON mit Identifikation der Mineralphasen nach JCPDS-Standards.

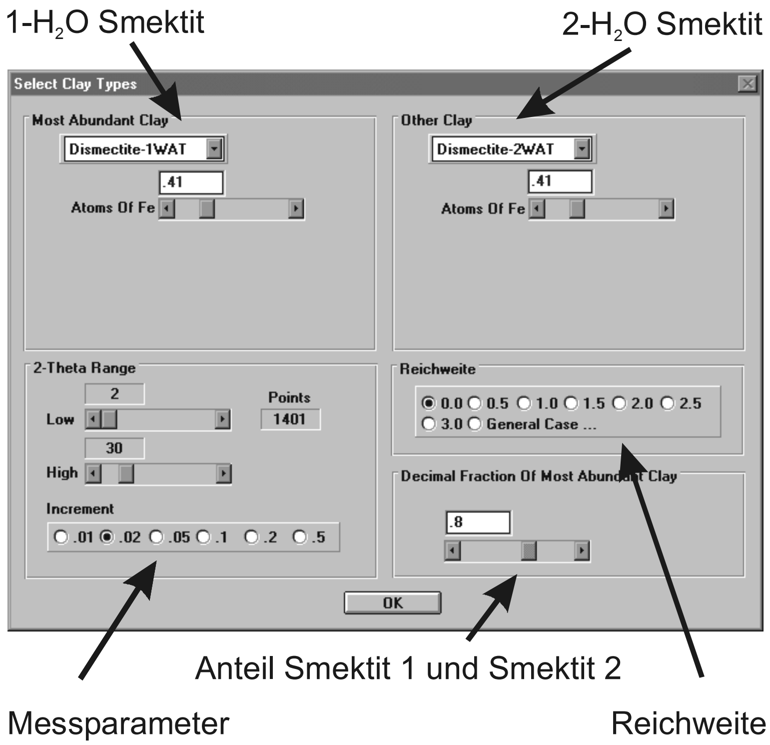
Modellparameter für NEWMOD-FOR-WINDOWS

Simuliertes Gerät:	Siemens D500
Strahlung:	CuKα
Wellenlänge:	1,541 nm
Aperturblende:	1°
Detektorblende:	0,15°
Goniometer:	r = 20 cm
Intensität Quarz Standard:	25000 cps
Bestrahlter Probenquerschnitt:	4,5 cm

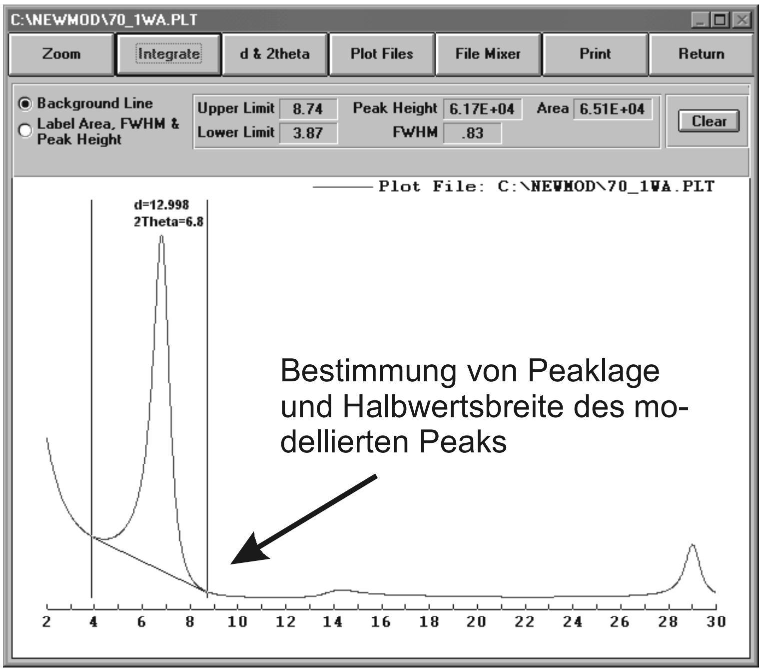
Screenshots NEWMOD-FOR-WINDOWS



Einstellung maschineller und materialspezifischer Parameter in NEWMOD-FOR-WINDOWS

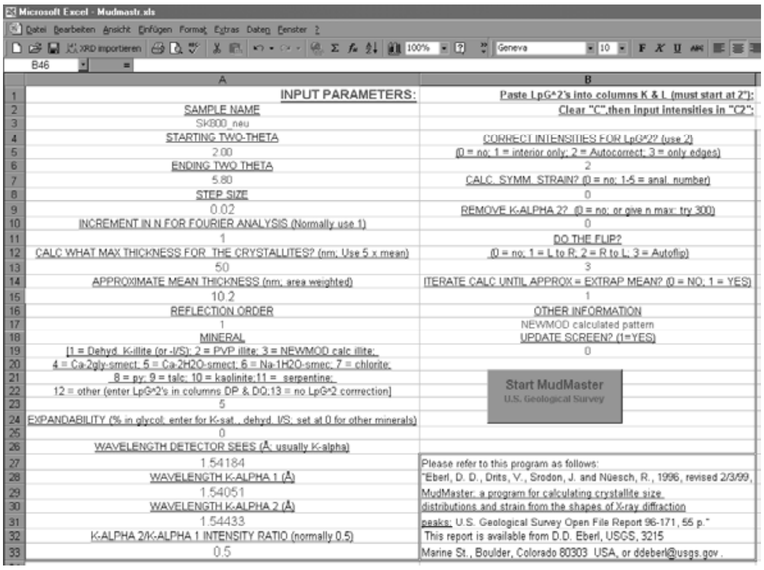


Einstellung Messparameter und Tonmineraltyp in NEWMOD-FOR-WINDOWS

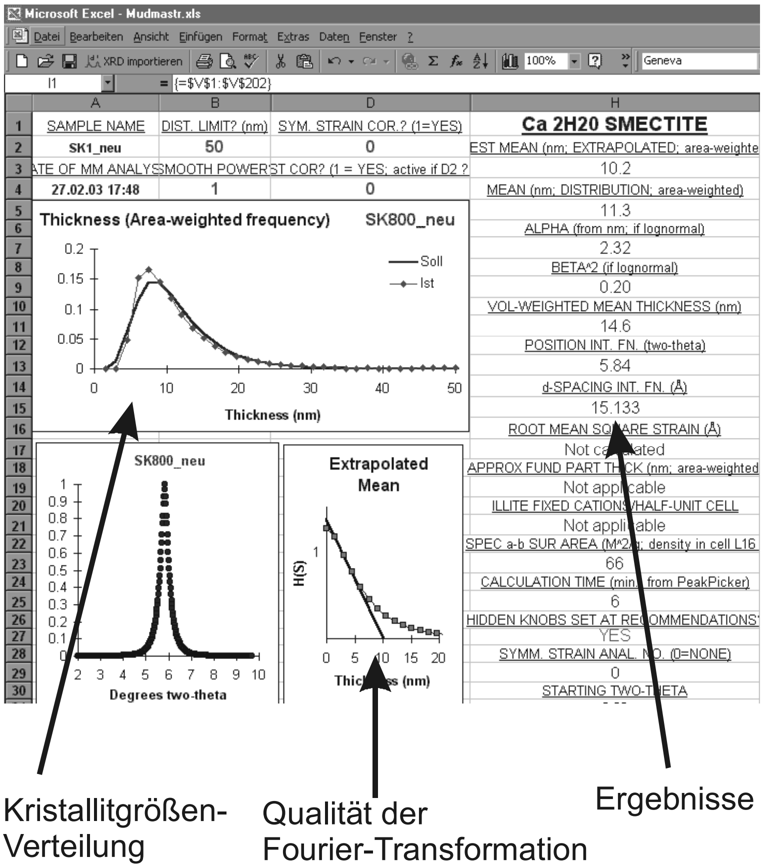


Ergebnisse und Auswertung in NEWMOD-FOR-WINDOWS

Modellparameter für MUDMASTER



Eingabemaske der Startparameter für MUDMASTER. In eine weitere Spalte werden die Intensitätswerte der RDA-Messung als ASCII-Text importiert.



Ergebnisfenster MUDMASTER

Anhang .A.3 Chemische Analysen

Lösungschemie IBECO (Daten analytische Abteilung INE)

Dauer	Al(mg/l)	log	Al(mol/l)	log (mol/l)	Si(mg/l)	log	Si(mol/l)	log(mol/l)
0			0		0		0	
3	0,19	-0,7212464	7,037E-06	-5,15261016	1,03	0,01283722	3,6655E-05	-4,4358691
6					0,93	-0,03151705	3,3096E-05	-4,48022337
9	0,19	-0,7212464	7,037E-06	-5,15261016	0,98	-0,00877392	3,4875E-05	-4,45748024
20					0,87	-0,06048075	3,0961E-05	-4,50918707
40	0,2	-0,69897	7,4074E-06	-5,13033377	0,97	-0,01322827	3,452E-05	-4,46193459
80					0,87	-0,06048075	3,0961E-05	-4,50918707
150					0,89	-0,05060999	3,1673E-05	-4,49931631

Dauer	Mg(mg/l)	log	Mg(mol/l)	log(mol/l)	Ca(mg/l)	log	Ca(mol/l)	log(mol/l)
0	95000	4,97772361	3,90785685	0,59193865	0		0	
3	93500	4,97081161	3,84615385	0,58502665	144	2,15836249	0,0036	-2,4436975
6	97750	4,99011677	4,02097902	0,60433181	144	2,15836249	0,0036	-2,4436975
9	93250	4,96964884	3,83587001	0,58386388	160	2,20411998	0,004	-2,39794001
20	89000	4,94939001	3,66104484	0,56360505	128	2,10720997	0,0032	-2,49485002
40	92250	4,96496637	3,79473468	0,57918142	136	2,13353891	0,0034	-2,46852108
80					80	1,90308999	0,002	-2,69897
150	92000	4,96378783	3,78445084	0,57800287	96	1,98227123	0,0024	-2,61978876

Dauer	Na(mg/l)	log	Na(mol/l)	log(mol/l)	K(mg/l)	log	K(mol/l)	log(mol/l)
0	8650	3,93701611	0,37608696	-0,42471173	13875	4,14223299	0,35485934	-0,44994377
3	8625	3,9357591	0,375	-0,42596873	12025	4,08008509	0,30754476	-0,51209167
6	7925	3,89899927	0,34456522	-0,46272857	12150	4,08457628	0,31074169	-0,50760048
9	8400	3,92427929	0,36521739	-0,43744855	14175	4,15152307	0,36253197	-0,44065369
20	7900	3,89762709	0,34347826	-0,46410074	13000	4,11394335	0,33248082	-0,47823341
40	7950	3,90036713	0,34565217	-0,46136071	11925	4,07645839	0,30498721	-0,51571837
80	8325	3,92038424	0,36195652	-0,44134359	12500	4,09691001	0,31969309	-0,49526674
150	8450	3,92685671	0,3673913	-0,43487113	13150	4,11892575	0,33631714	-0,473251

Lösungschemie TIXOTON (Daten analytische Abteilung INE)

Dauer	Al(mg/l)	log	Al(mol/l)	log (mol/l)	Si(mg/l)	log	Si(mol/l)	log(mol/l)
0			0				0	
3	0,21	-0,67778071	7,7778E-06	-5,10914447	0,85	-0,07058107	3,0249E-05	-4,51928739
6	0,18	-0,74472749	6,6667E-06	-5,17609126	0,84	-0,07572071	2,9893E-05	-4,52442703
9	0,19	-0,7212464	7,037E-06	-5,15261016	0,84	-0,07572071	2,9893E-05	-4,52442703
20	0,19	-0,7212464	7,037E-06	-5,15261016	0,8	-0,09691001	2,847E-05	-4,54561633
40	0,19	-0,7212464	7,037E-06	-5,15261016	0,81	-0,09151498	2,8826E-05	-4,5402213
80	0,18	-0,74472749	6,6667E-06	-5,17609126	0,76	-0,11918641	2,7046E-05	-4,56789273
150	0,19	-0,7212464	7,037E-06	-5,15261016	0,79	-0,10237291	2,8114E-05	-4,55107923

Dauer	Mg(mg/l)	log	Mg(mol/l)	log(mol/l)	Ca(mg/l)	log	Ca(mol/l)	log(mol/l)
0	95000	4,97772361	3,90785685	0,59193865	0		0	
3	94750	4,97657922	3,89757302	0,59079426	48	1,68124124	0,0012	-2,92081875
6	95250	4,97886498	3,91814068	0,59308003	80	1,90308999	0,002	-2,69897
9	91500	4,96142109	3,76388318	0,57563614	104	2,01703334	0,0026	-2,58502665
20	91750	4,96260607	3,77416701	0,57682111	104	2,01703334	0,0026	-2,58502665
40	94000	4,97312785	3,86672151	0,58734289	88	1,94448267	0,0022	-2,65757732
80	92000		3,78445084		120	2,07918125	0,003	-2,52287875
150	90750	4,95784663	3,73303167	0,57206167	152	2,18184359	0,0038	-2,4202164

Dauer	Na(mg/l)	log	Na(mol/l)	log(mol/l)	K(mg/l)	log	K(mol/l)	log(mol/l)
0	8650	3,93701611	0,37608696	-0,42471173	13875	4,14223299	0,35485934	-0,44994377
3	8500	3,92941893	0,36956522	-0,43230891	12625	4,10123139	0,32289003	-0,49094537
6	7700	3,88649073	0,33478261	-0,47523711	11625	4,06539296	0,29731458	-0,5267838
9	8350	3,92168648	0,36304348	-0,44004136	14050	4,14767632	0,35933504	-0,44450043
20	8425	3,92556991	0,36630435	-0,43615793	13675	4,13592734	0,34974425	-0,45624942
40	8400	3,92427929	0,36521739	-0,43744855	12200	4,08635983	0,31202046	-0,50581693
80	8300	3,91907809	0,36086957	-0,44264974	12700	4,10380372	0,32480818	-0,48837304
150	8700	3,93951925	0,37826087	-0,42220858	12850	4,10890313	0,3286445	-0,48327363

pH IBECO, TIXOTON (Daten analytische Abteilung INE)

Dauer [Tage]	pH IBECO	pH IB corr	pH TIXOTON	pH TIX corr
0	5,04	6,57	5,04	6,57
3	5,88	7,41	6,13	7,66
6	6,1	7,63	5,97	7,5
9	5,97	7,5	6,09	7,62
20	5,94	7,47	6,08	7,52
40	5,85	7,38	6,01	7,61
80	5,85	7,38	5,97	7,54
150	5,86	7,39	5,96	7,5

Lösungschemie Wyoming-Montmorillonit SWy-2 NaCl-Lösung (Daten analytische Abteilung INE)

Dauer	Al(mg/l)	log	Al(mol/l)	log (mol/l)	SD	Si(mg/l)	log	Si(mol/l)	log(mol/l)	SD
0	0,003	-2,523	1,11111E-07	-6,954242509	0,000	0,020	-1,699	7,11744E-07	-6,147676324	0,071
1	0,260	-0,585	9,62963E-06	-5,016390416	0,071	0,150	-0,824	5,33808E-06	-5,272615061	1,945
3	0,210	-0,678	7,77778E-06	-5,109144469	0,000	1,280	0,107	4,55516E-05	-4,34149635	1,358
5	0,210	-0,678	7,77778E-06	-5,109144469	0,141	3,640	0,561	0,000129537	-3,887604936	0,325
10	0,210	-0,678	7,77778E-06	-5,109144469	0,071	4,500	0,653	0,000160142	-3,795493806	0,283
15	0,190	-0,721	7,03704E-06	-5,152610163	0,000	5,800	0,763	0,000206406	-3,685278326	0,919
20										
30	0,230	-0,638	8,51852E-06	-5,069635928	0,071	6,360	0,803	0,000226335	-3,645249204	2,008
65	0,170	-0,770	6,2963E-06	-5,200914843	0,000	7,670	0,885	0,000272954	-3,563910956	1,789
100	0,210	-0,678	7,77778E-06	-5,109144469		5,340	0,728	0,000190036	-3,721165063	
160	0,110	-0,959	4,07407E-06	-5,389971079		9,140	0,961	0,000325267	-3,487760124	
220	0,110	-0,959	4,07407E-06	-5,389971079		8,110	0,909	0,000288612	-3,539685466	
280	0,160	-0,796	5,92593E-06	-5,227243782		8,690	0,939	0,000309253	-3,509686543	
400						12,400	1,093	0,000441281	-3,355284635	2,301
650						13,200	1,121	0,000469751	-3,328132389	1,808
750						12,750	1,106	0,000453737	-3,343196135	1,688

Lösungschemie Wyoming-Montmorillonit SWy-2 NaCl-Lösung (Fortsetzung)

Dauer	Mg(mg/l)	log	Mg(mol/l)	log(mol/l)	SD	Ca(mg/l)	log	Ca(mol/l)	log(mol/l)	SD
0	0,001	-3,000	4,11353E-08	-7,385784959		0,900	-0,046	0,0000225	-4,647817482	
1	21,020	1,323	0,000864665	-3,063152247	0,792	43,230	1,636	0,00108075	-2,966274756	
3	20,380	1,309	0,000838338	-3,076580779	0,693	45,020	1,653	0,0011255	-2,948654501	
5	22,470	1,352	0,000924311	-3,034181886	2,383	54,540	1,737	0,0013635	-2,865344858	
10	21,690	1,336	0,000892225	-3,049525407	1,124	53,530	1,729	0,00133825	-2,873462748	
15	21,470	1,332	0,000883176	-3,053952914	1,888	61,620	1,790	0,0015405	-2,812338297	
20										
30	19,310	1,286	0,000794323	-3,100002685	3,967	56,150	1,749	0,00140375	-2,852710231	
65	18,090	1,257	0,000744138	-3,128346392	3,316	59,820	1,777	0,0014955	-2,825213583	
100	14,580	1,164	0,000599753	-3,222027435		47,650	1,678	0,00119125	-2,923997086	
160	19,780	1,296	0,000813657	-3,089558672		67,990	1,832	0,00169975	-2,76961495	
220	20,750	1,317	0,000853558	-3,068766858		68,440	1,835	0,001711	-2,76674999	
280	19,470	1,289	0,000800905	-3,096419007		71,200	1,852	0,00178	-2,749579998	
400	21,000	1,322	0,000863842	-3,063565664	3,008	76,500	1,884	0,0019125	-2,718398556	13,864
650	20,550	1,313	0,000845331	-3,072973133	1,849	80,750	1,907	0,00201875	-2,69491746	12,559
750	19,450	1,289	0,000800082	-3,096865353	3,889	81,850	1,913	0,00204625	-2,689041308	12,015

Dauer	Na(mg/l)	log	Na(mol/l)	log(mol/l)	K(mg/l)	log	K(mol/l)	log(mol/l)
0	21100,000	4,324	0,917391304	-0,037445381	31,470	1,498	0,000804859	-3,094280014
1	24299,000	4,386	1,056478261	0,023860565	21,130	1,325	0,000540409	-3,26727726
3	23816,000	4,377	1,035478261	0,015140986	19,900	1,299	0,000508951	-3,293323681
5	25499,000	4,407	1,108652174	0,044795313	19,700	1,294	0,000503836	-3,297710531
10	25499,000	4,407	1,108652174	0,044795313	20,580	1,313	0,000526343	-3,278731387
15	24491,000	4,389	1,064826087	0,027278682	19,210	1,284	0,000491304	-3,308649393
20								
30	22718,000	4,356	0,98773913	-0,005357741	36,660	1,564	0,000937596	-3,027984297
65	23063,000	4,363	1,00273913	0,001187963	39,440	1,596	0,001008696	-2,996239851
100	17272,000	4,237	0,750956522	-0,124385207	19,750	1,296	0,000505115	-3,296609657
160	25392,000	4,405	1,104	0,042969073	64,580	1,810	0,001651662	-2,782078717
220	24838,000	4,395	1,079913043	0,033388787	25,550	1,407	0,000653453	-3,184785853
280	25179,000	4,401	1,09473913	0,039310642	19,520	1,290	0,000499233	-3,301696944
400								
650								
750								

Lösungschemie Wyoming-Montmorillonit SWy-2 KCl-Lösung (Daten analytische Abteilung INE)

Dauer	Al(mg/l)	log	Al(mol/l)	log (mol/l)	SD	Si(mg/l)	log	Si(mol/l)	log(mol/l)	SD
0	0,001	-3	3,7037E-08	-7,4313638		0,03	-1,52287875	1,0676E-06	-5,97158507	0,21213203
1	0,22	-0,6575773	8,1481E-06	-5,0889411	0,07071068	1,39	0,1430148	4,9466E-05	-4,30569152	1,42128463
3	0,16	-0,79588	5,9259E-06	-5,2272438	0,07071068	1,83	0,26245109	6,5125E-05	-4,18625523	1,46371104
5	0,14	-0,853872	5,1852E-06	-5,2852357	0,07071068	4,46	0,64933486	0,00015872	-3,79937146	0,38183766
10	0,14	-0,853872	5,1852E-06	-5,2852357	0,07071068	4,95	0,6946052	0,00017616	-3,75410112	0,03535534
15	0,12	-0,9208188	4,4444E-06	-5,3521825	0,07071068	6,6	0,81954394	0,00023488	-3,62916238	0,91923882
20					0,07071068					2,12132034
30	0,13	-0,8860566	4,8148E-06	-5,3174204	0,07071068	6,38	0,80482068	0,00022705	-3,64388564	3,6910974
65	0,13	-0,8860566	4,8148E-06	-5,3174204	0,14142136	8,29	0,91855453	0,00029502	-3,53015179	2,55265548
100										
160	0,11	-0,9586073	4,0741E-06	-5,3899711		10,3	1,01283722	0,00036655	-3,4358691	
220	0,15	-0,8239087	5,5556E-06	-5,2552725		10,67	1,02816442	0,00037972	-3,4205419	
280	0,09	-1,0457575	3,3333E-06	-5,4771213		10,61	1,02571538	0,00037758	-3,42299094	
400						13,1	1,1172713	0,00046619	-3,33143502	2,6658332
650						13,35	1,12548127	0,00047509	-3,32322505	2,78866754
750						14,05	1,14767632	0,0005	-3,30103	2,16178938

Dauer	Mg(mg/l)	log	Mg(mol/l)	log(mol/l)	SD	Ca(mg/l)	log	Ca(mol/l)	log(mol/l)	SD
0	0,58	-0,236572	2,3858E-05	-4,622357	0,1979899	0,035	-1,45593196	8,75E-07	-6,05799195	
1	23,74	1,37548071	0,00097655	-3,0103042	2,00818326	42,43	1,62767303	0,00106075	-2,97438696	
3	23,29	1,36716949	0,00095804	-3,0186155	2,0435386	50,91	1,7068031	0,00127275	-2,89525689	
5	24,3	1,38560627	0,00099959	-3,0001787	2,54558441	63,12	1,80016699	0,001578	-2,801893	
10	25,35	1,40397796	0,00104278	-2,981807	3,14662518	62,37	1,79497574	0,00155925	-2,80708425	
15	25,35	1,40397796	0,00104278	-2,981807	3,28804653	66,97	1,8258803	0,00167425	-2,77617969	
20										
30	21,65	1,3354579	0,00089058	-3,0503271	3,92444264	59,84	1,77699158	0,001496	-2,82506841	
65	20,62	1,31428866	0,00084821	-3,0714963	2,13546248	64,94	1,81251228	0,0016235	-2,78954771	
100										
160	23,72	1,37511468	0,00097573	-3,0106703		73,13	1,86409557	0,00182825	-2,73796442	
220	22,67	1,35545152	0,00093254	-3,0303334		78,03	1,89226161	0,00195075	-2,70979838	
280	23,86	1,37767044	0,00098149	-3,0081145		81,39	1,91057105	0,00203475	-2,69148894	
400	21,4	1,33041377	0,0008803	-3,0553712	3,27108545	77,95	1,89181612	0,00194875	-2,71024387	17,6771745
650	21,1	1,32428246	0,00086796	-3,0615025	3,5160347	81,05	1,90875302	0,00202625	-2,69330697	22,5035368
750	21,05	1,3232521	0,0008659	-3,0625329	2,36273147	93,6	1,97127585	0,00234	-2,63078414	14,7606459

Lösungschemie Wyoming-Montmorillonit SWy-2 KCl-Lösung (Fortsetzung)

Dauer	Na(mg/l)	log	Na(mol/l)	log(mol/l)	K(mg/l)	log	K(mol/l)	log(mol/l)
0	7,31	0,86391738	0,00031783	-3,4978105	41900	4,62221402	1,07161125	0,03003727
1	83,54	1,92189447	0,00363217	-2,4398334	42900	4,63245729	1,0971867	0,04028053
3	78,59	1,89536729	0,00341696	-2,4663605	43100	4,63447727	1,10230179	0,04230051
5	86,81	1,93856976	0,00377435	-2,4231581	44700	4,65030752	1,14322251	0,05813077
10	77,86	1,8913144	0,00338522	-2,4704134	41600	4,61909333	1,06393862	0,02691657
15	89,02	1,94948759	0,00387043	-2,4122402	43000	4,63346846	1,09974425	0,0412917
20								
30	79,28	1,89916364	0,00344696	-2,4625642	39000	4,59106461	0,99744246	-0,00111215
65	76,22	1,88206894	0,00331391	-2,4796589	42500	4,62838893	1,08695652	0,03621217
100			0				0	
160	88,45	1,94669784	0,00384565	-2,41503	41900	4,62221402	1,07161125	0,03003727
220	84,21	1,92536367	0,0036613	-2,4363642	42300	4,62634037	1,08184143	0,03416361
280	87,43	1,94166048	0,0038013	-2,4200674	45400	4,65705585	1,16112532	0,0648791
400								
650								
750								

pH Wyoming-Montmorillonit SWy-2 (SD = Standardabweichung σ_1)

Mittelw KCl		**Mittelw NaCl**	
pH	SD	pH	SD
5,94	0,00	6,27	0,00
8,36	0,34	8,47	0,27
8,21	0,41	8,42	0,17
8,40	0,01	8,44	0,09
8,38	0,11	8,43	0,13
8,35	0,01	8,37	0,05
8,33	0,05	8,32	0,04
8,20	0,11	8,26	0,10
8,50	0,03	8,45	0,04
8,29	0,08	8,31	0,06
8,39	0,01	8,31	0,01
8,08	0,02	8,13	0,13
8,26	0,01	8,22	0,01
8,22	0,00	8,15	0,01
8,18	0,04	8,16	0,00
8,23	0,01	8,24	0,02

Chemische Analyse Lago-Pellegrini-Bentonite

(Alle Werte in %)

		SUMME	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**MgO**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**MnO**	**TiO_2**	**Na2O**	**K_2O**	**P_2O_5**
Bentonit	1A	93,87	19,3	55,6	2,09	1,94	5,1	0,014	0,88	3,67	0,45	0,04
Bentonit	1B	98,87	20,1	58,7	2,3	2,14	4,7	0,013	1,01	3,9	0,51	0,05
Bentonit	5a	96,66	19	59,3	3,1	0,2	4,9	0,016	0,16	3,19	0,22	0,17
Bentonit	5b	99,92	20,1	61	3,16	0,33	5,4	0,019	0,18	3,25	0,27	0,21
Bentonit	11a	100,32	19,7	62,1	3,6	0,86	4,9	0,024	0,18	2,42	0,26	0,01
Bentonit	11b	99,85	19,1	62,3	3,37	0,97	4,6	0,021	0,17	2,44	0,27	0,02
Gangfüllung	2a	94,41	11,7	69,5	0,91	1	2,1	0,012	0,62	3,13	1,42	0,05
Gangfüllung	2b	100,28	12	75	1,01	0,97	1,9	0,011	0,66	3,07	1,56	0,06
Gangfüllung	8a	99,68	12,2	73,8	1,1	1,19	2,5	0,06	0,64	2,67	1,44	0,1
Gangfüllung	8b	100,52	12,6	73,6	1,19	1,19	2,6	0,018	0,67	2,82	1,5	0,1
Gangfüllung	10a	97,25	14,5	58,6	0,91	7,26	2,6	0,021	0,53	3,36	1,32	0,16
Gangfüllung	10b	100,25	15,4	67,7	1,32	2,49	2,8	0,026	0,64	3,55	1,46	0,16
Schiefer	3a	99,72	16,4	63,8	2,36	0,55	5,5	0,028	0,69	3,16	1,43	0,12
Schiefer	3b	100,36	16,8	64,2	2,46	0,4	5,6	0,028	0,69	2,88	1,36	0,1
Schiefer	7a	100,19	16,6	63,8	2,6	0,47	5,6	0,036	0,7	3,12	1,39	0,06
Schiefer	7b	99,22	16,2	63,5	2,42	0,56	5,8	0,034	0,68	3,09	1,36	0,07
Schiefer	9a	100,53	15,8	66,3	2,18	0,96	4,8	0,031	0,78	2,65	1,51	0,1
Schiefer	9b	97,52	15,6	64,7	1,97	0,79	4,6	0,031	0,73	2,59	1,42	0,09

Anhang .A.4 Auswertung Röntgenprofile

Dauer [Tage]; Intensitäten [cps]; d-Werte [Å]; FWHM [°Δ2θ], DFD = **D**efect-**f**ree **d**istance [nm]

Daten Modell NEWMOD-FOR-WINDOWS

% 1H_2O	FWHM DFD 4	d-Wert [Å]	FWHM DFD 4,4	d-Wert [Å]	FWHM DFD 4,8	d-Wert [Å]
0	0.92	15.16	0.77	15.13	0.67	15.08
10	1.02	15	0.87	14.95	0.76	14.903
20	1.11	14.83	0.96	14.78	0.85	14.68
30	1.2	14.66	1.05	14.51	0.94	14.49
40	1.29	14.39	1.13	14.3	1.02	14.23
50	1.36	14.14	1.19	14.03	1.08	14
60	1.41	13.88	1.23	13.79	1.11	13.68
70	1.43	13.6	1.24	13.47	1.11	13.39
80	1.4	13.23	1.2	13.15	1.07	13.09
90	1.31	12.96	1.11	12.89	0.97	12.83
100	1.19	12.7	0.97	12.61	0.83	12.56

% 1H_2O	FWHM DFD 5,2	d-Wert [Å]	FWHM DFD 5,6	d-Wert [Å]	FWHM DFD 6	d-Wert [Å]
0	0.58	15.08	0.52	15.06	0.47	15.06
10	0.68	14.88	0.62	14.85	0.57	14.88
20	0.77	14.68	0.71	14.66	0.66	14.63
30	0.86	14.44	0.8	14.42	0.75	14.42
40	0.94	14.21	0.87	14.19	0.82	14.12
50	1	13.94	0.93	13.92	0.87	13.88
60	1.02	13.66	0.96	13.64	0.9	13.58
70	1.02	13.35	0.95	13.33	0.89	13.31
80	0.97	13.06	0.89	13.04	0.83	13.02
90	0.86	12.77	0.79	12.74	0.72	12.7
100	0.72	12.5	0.64	12.5	0.58	12.49

Wyoming-Montmorillonit SWy-2 in 1M KCl-Lösung ohne Ultraschall

KCl Präp 1				KCl Präp 2			
Dauer [Tage]	**Intensität [cps]**	**d-Wert [Å]**	**FWHM [°Δ2θ]**	**Dauer [Tage]**	**Intensität [cps]**	**d-Wert [Å]**	**FWHM [°Δ2θ]**
1	4062	14.2	1.14	1	8245	12.97	1.11
3	6225	13.3	1.2	3	9409	13.14	1.07
6	10247	13.16	1.128	6	8149	13.08	1.16
10	8208	13.6	1.22	10	9039	13.28	1.22
15	12751	15.02	0.67	15	16066	15.02	0.67
20	7428	14.95	0.85	20	6675	15.16	0.727
30	12123	15.5	0.557	30	12581	15.25	0.523
65	9318	15.18	0.514	65	13679	15.3	0.535
100	9237	15.33	0.527	100	12816	15.22	0.566
160	13214	15.23	0.539	160	17640	15.22	0.533
220	5524	13.9	1.21	220	7780	12.7	0.95
280	5342	13.41	1.23	280	6124	13.18	1.23
400		13.96		400		14.12	
650		12.81		650		12.83	
750		13.26		750		12.84	

Wyoming-Montmorillonit SWy-2 in 1M NaCl-Lösung ohne Ultraschall

NaCl Präp 1				NaCl Präp 2			
Dauer [Tage]	**Intensität [cps]**	**d-Wert [Å]**	**FWHM [°Δ2θ]**	**Dauer [Tage]**	**Intensität [cps]**	**d-Wert [Å]**	**FWHM [°Δ2θ]**
1	11028	13.35	1.23	1	10792	13.26	1.16
3	7308	13.11	1.17	3	9785	13.19	1.19
6	7100	12.83	0.966	6	7661	13.12	1.17
10	11386	12.93	1.125	10	5239	13.27	1.23
15	14572	15.22	0.717	15	15429	15.04	0.69
20	9400	15.15	0.708	20	5490	15.06	0.945
30	10940	15.2	0.544	30	11129	15.3	0.546
65	13430	15.22	0.561	65	12305	15.57	0.57
100	11064	15.25	0.561	100	13940	15.34	0.59
160	17174	15.36	0.531	160	13653	15.23	0.539
220	6382	13.33	1.211	220	6380	13.57	1.205
280	5962	12.81	1.012	280	5944	12.82	0.983
400		14.62		400		13.56	
650		13.2		650		12.98	
750		12.75		750		12.78	

Wyoming-Montmorillonit SWy-2 in 1M KCl-Lösung mit Ultraschall

Dauer [Tage]	**Intensität [cps]**	**d-Wert [Å]**	**FWHM [°Δ2θ]**	**Dauer [Tage]**	**Intensität [cps]**	**d-Wert [Å]**	**FWHM [°Δ2θ]**
1	12290	15.19	0.48	1	7019	15.17	0.56
3	10834	15.2	0.51	3	11214	15.15	0.53
6	9864	15.14	0.5	6	10535	15.17	0.55
10	9950	15.2	0.5	10	14773	15.22	0.52
15	11157	15.19	0.51	15	11567	15.3	0.56
20	10233	15.17	0.51	20	8324	15.27	0.53
30	11972	15.18	0.56	30	11988	15.15	0.54
65	12228	15.29	0.49	65	14183	15.17	0.53
100	15992	15.22	0.51	100	16021	15.13	0.6
160	9225	15.11	0.54	160	14266	15.13	0.55
220	22891	15.2	0.51	220	26377	15.11	0.52
280	19926	15.19	0.49	280	18583	15.1	0.46
400	10203	15.14	0.51	400	14123	15.17	0.53
650	16768	15.17	0.47	650	17478	15.17	0.5
800	16046	15.16	0.5	800	14388	15.12	0.52

Wyoming-Montmorillonit SWy-2 in 1M NaCl-Lösung mit Ultraschall

Dauer [Tage]	Intensität [cps]	d-Wert [Å]	FWHM [°Δ2θ]	Dauer [Tage]	Intensität [cps]	d-Wert [Å]	FWHM [°Δ2θ]
1	16251	15.16	0.52	1	13866	15.21	0.52
3	16232	15.17	0.5	3	16386	15.24	0.52
6	11841	15.17	0.48	6	15621	15.2	0.54
10	17807	15.18	0.51	10	15545	15.24	0.52
15	18439	15.12	0.51	15	9369	15.19	0.56
20	15091	15.17	0.49	20	13630	15.16	0.51
30	20197	15.12	0.52	30	15537	15.17	0.52
65	22572	15.19	0.53	65	16678	15.14	0.55
100	19326	15.17	0.54	100	16925	15.14	0.56
160	13551	15.13	0.54	160	19480	15.14	0.54
220	23670	15.13	0.5	220	18711	15.13	0.52
280	24349	15.13	0.48	280	17126	15.13	0.49
400	14986	15.15	0.49	400	16572	15.17	0.55
650	13593	15.19	0.5	650	15332	15.17	0.54
800	11093	15.16	0.49	800	12708	15.13	0.53

RDA IBECO, TIXOTON

IBECO	Dauer [Tage]	d-Wert [Å]	TIXOTON	Dauer [Tage]	d-Wert [Å]
	0	12.53		0	12.7
	3	14.9		3	14.94
	6	14.79		6	14.7
	9	15.2		9	14.97
	12	14.95		12	15.09
	20	15.5		20	15.01
	40	14.61		40	15.1
	80	14.65		80	15.09
	150	15.25		150	15.56

Anhang .A.5 Quellvermögen nach Enslin-Neff

W = prozentuale Wasseraufnahme

W_{Max}korr. = Wasseraufnahme je Gramm Ton mit Korrektur der Verdunstungsrate

L_{Max} = Lösungsaufnahme je Gramm Ton

Verdunstungsrate TIXOTON			Verdunstungsrate IBECO		
Zeit [Min]	ml (H_2O)	Verdunstungsrate [ml/Min.]	Zeit [Min]	ml (H_2O)	Verdunstungsrate [ml/Min.]
290	0.096	0.000331	60	0.027	0.000450
350	0.113	0.000323	150	0.069	0.000460
440	0.149	0.000339	190	0.085	0.000447
480	0.163	0.000340			
	Mittelwert	0.000333		Mittelwert	0.000454

Wasseraufnahme IBECO					Wasseraufnahme TIXOTON				
Zeit (Min)	ml (H_2O)	ml (H_2O)/g Ton	rel. W [%]	W_{Max} korr.	Zeit (Min)	ml (H_2O)	ml (H_2O)/g Ton	rel. W [%]	W_{Max} korr.
0.0	0.000	0.000	0.0	0.0	0.0	0.000	0.000	0.0	0.0
2.0	0.050	0.491	49.1	48.2	0.5	0.075	0.740	74.0	73.8
3.0	0.064	0.628	62.8	61.5	1.0	0.105	1.036	103.6	103.2
4.0	0.072	0.707	70.7	68.9	2.0	0.135	1.331	133.1	132.5
5.0	0.082	0.805	80.5	78.3	3.0	0.155	1.529	152.9	151.9
7.0	0.094	0.922	92.2	89.1	4.0	0.175	1.726	172.6	171.3
10.0	0.112	1.099	109.9	105.5	5.0	0.185	1.824	182.4	180.8
15.0	0.145	1.423	142.3	135.6	7.0	0.210	2.071	207.1	204.8
25.0	0.170	1.668	166.8	155.7	10.0	0.233	2.298	229.8	226.5
30.0	0.184	1.806	180.6	167.2	15.0	0.257	2.535	253.5	248.5
40.0	0.207	2.031	203.1	185.4	25.0	0.285	2.811	281.1	272.9
60.0	0.258	2.532	253.2	226.5	33.0	0.295	2.909	290.9	280.1
90.0	0.297	2.915	291.5	251.5	38.0	0.300	2.959	295.9	283.4
100.0	0.308	3.023	302.3	257.9	45.0	0.305	3.008	300.8	286.0
125.0	0.340	3.337	333.7	278.2	60.0	0.312	3.077	307.7	288.0
200.0	0.400	3.925	392.5	303.7	80.0	0.316	3.116	311.6	285.4
					100.0	0.321	3.166	316.6	283.7
965.0	0.743	7.291	729.1	300.7	135.0	0.337	3.323	332.3	288.0
					170.0	0.348	3.432	343.2	287.4
					200.0	0.363	3.580	358.0	292.3
					280.0	0.394	3.886	388.6	296.6

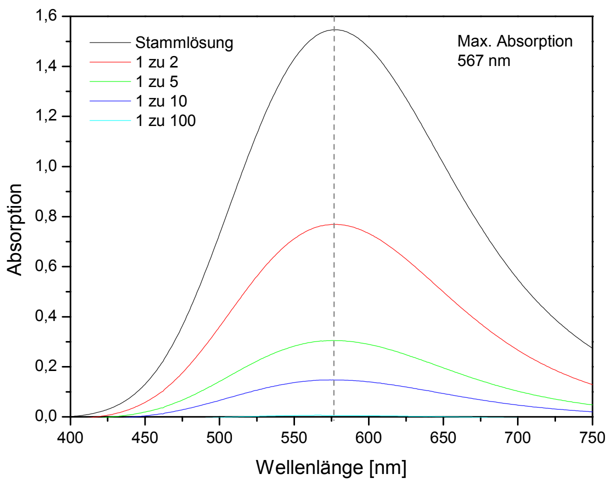
Lösungsaufnahme IBECO			Lösungsaufnahme TIXOTON		
Zeit	ml (Lösung)	L max (%)	Zeit	ml (Lösung)	L max (%)
0	0	0.0	0	0	0.0
0.5	0.104	102.0	0.5	0.103	100.0
1	0.106	103.9	1	0.105	101.9
2	0.107	104.9	2	0.105	101.9
3	0.108	105.4	3	0.106	102.9
4	0.108	105.9	4	0.106	102.9
5	0.109	106.9	5	0.108	104.9
15	0.109	106.9	15	0.109	105.8
60	0.110	107.8	60	0.109	105.8

Anhang .A.6 Kationenaustauschkapazität

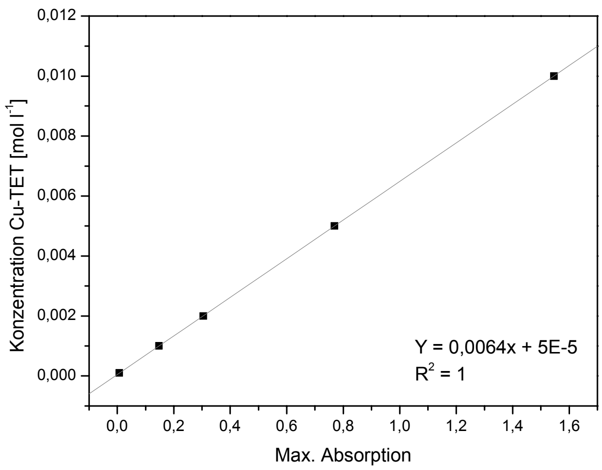
Eichdaten Cu-Triethylentertramin-Lösungen für UV-VIS

	max Absorption.	**Wellenlänge**	**Verdünnung**	**Konzentration [%] 0,01M Cu(II)-trien- Lösung**
Stammlösung	1.5462	578	1	0.01
1zu2	0.76879	577	0.5	0.005
1zu5	0.30477	576	0.2	0.002
1zu10	0.14756	576	0.1	0.001
1zu100	0.0068078	567	0.01	0.0001

Absorptionsspektren und Eichkurve UV-VIS



Absorptionsspektren zur Feststellung des Absorptionsmaximums



Eichkurve und Bestimmtheitsmaß

IBECO, TIXOTON (SD = Standardabweichung σ_1)

Dauer	Ibeco mittl	SD	Tix mittl	SD	Ib 2xWash	SD	Ti 2x Wash	SD
0	82.32029	1.39	71.30111	2.5		2.26		2.23
3	80.24239	1.39	65.28093	2.5	65.1	2.26	51.6	2.26
6	81.48413	1.39	67.87915	2.5	66.5	2.26	50.2	2.26
9	81.86792	1.39	65.97812	2.5	65	2.26	52	2.26
12	81.20409	1.39	66.6361	2.5	67	2.26	51.6	2.26
20	78.74418	1.39	65.23959	2.5	65.6	2.26	54.7	2.26
40	78.99342	1.39	61.87145	2.5	63.7	2.26	51.7	2.26
80	81.67739	1.39	66.70886	2.5	63.2	2.26	50.4	2.26
150	79.03774	1.39	65.58341	2.5				

Wyoming-Montmorillonit SWy-2 (SD = Standardabweichung σ_1)

Dauer	KCl_SWy-2 (a)	KCl_SWy-2(b)	Mittelwert	SD	Dauer	KCl_SWy-2 (a)	KCl_SWy-2(b)	Mittelwert	SD
0	78.7	78.7	78.7	5.18E-04	0	78.7	78.7	78.7	5.18E-04
1	74	74.62	74.31	0.43746	1		73.21359	73.21359	
3	77.34	72.67	75	3.30544	3	77	73.29587	75.14877	2.62039
6		77.89	77.89		6	64.13	76.49363	70.3112	8.74328
10	73.46	77.88	75.67	3.12075	10	74.72	77.05488	75.88825	1.64986
15	74.19	75.86	75.02	1.18051	15	73.22	75.14787	74.1843	1.36268
20	70.68	69.94	70.31	0.52027	20	70.84	70.58368	70.71318	0.18314
30	81.99	75.47	78.73	4.60675	30	80.23	75.64024	77.93394	3.24378
65	80.29	81.5	80.89	0.85206	65	78.52	83.04577	80.78287	3.20023
100	79.01	78.45	78.73	0.39665	100	79.53	78.54662	79.03753	0.69425
160	74.83	81.29	78.06	4.5696	160	77.17	82.75944	79.96327	3.95439

Anhang .A.7 Schichtladung

Alkylammonium-Smektite IBECO, TIXOTON

	IBECO d-Werte [Å]				TIXOTON d-Werte [Å]			
Kettenlänge	**bulk**	**3 Tage**	**80 Tage**	**150 Tage**	**bulk**	**3 Tage**	**80 Tage**	**150 Tage**
3	13.08	13.09	13.12	13.14	13.26	13.21	13.22	13.25
4	13.21	13.19	13.17	13.24	13.3	13.27	13.3	13.36
5	13.43	13.29	13.27	13.34	13.42	13.45	13.43	13.52
6	13.42	13.34	13.34	13.42	13.48	13.48	13.43	13.53
7	13.51	13.4	13.4	13.53	13.56	13.54	13.47	13.56
8	13.73	13.57	13.56	13.68	13.71	13.7	13.66	13.75
9	13.9	13.7	13.7	13.79	13.81	13.73	13.69	13.79
10	15.25	14.64	14.69	14.8	13.87	13.87	13.85	13.87
11	15.61	15.37	15.12	15.67	14.23	14.1	14.01	14.42
12	16.94	16.12	15.86	16.67	14.99	14.58	14.55	15.12
13	17.31	17	16.99	17.32	16.18	16.07	16.38	16.14
14	17.4	17.23	17.19	17.37	17.16	16.82	17.09	17.3
15	17.77	17.64	17.64	17.78	17.44	17.44	17.73	17.74
16	17.87	17.72	17.77	17.93	17.65	17.74	17.77	17.84
18	18.23	17.99	18.23	18.62	17.94	18	17.96	17.92

Schichtladungsverteilung IBECO

IBECO	**bulk**	**3 Tage**	**80 Tage**	**150 Tage**	**TIXOTON**	**bulk**	**3 Tage**	**80 Tage**	**150 Tage**
Ladungsdichte	Häufigkeit	Häufigkeit	Häufigkeit	Häufigkeit	Ladungsdichte	Häufigkeit	Häufigkeit	Häufigkeit	Häufigkeit
0.81	0	0	0	0	0.81	0	0	0	0
0.674	0	0	0	0	0.674	0	0	0	0
0.674	0	0	0	0	0.674	0	0	0	0
0.578	0	0	0	0	0.578	0	0	0	0
0.578	0	0	0	0	0.578	0	0	0	0
0.506	0	0	0	0	0.506	0	0	0	0
0.506	0	0	0	0	0.506	0	0	0	0
0.45	0	0	0	0	0.45	0	0	0	0
0.45	4.86457	0	0	3.06367	0.45	4.15623	3.79612	2.31455	5.55744
0.405	4.86457	0	0	3.06367	0.405	4.15623	3.79612	2.31455	5.55744
0.405	5.44208	3.79612	3.79612	3.83497	0.405	3.39165	1.06846	1.1174	1.3412
0.368	5.44208	3.79612	3.79612	3.83497	0.368	3.39165	1.06846	1.1174	1.3412
0.368	26.27462	22.76793	23.63637	22.39925	0.368	1.86752	4.55084	5.37389	2.51676
0.337	26.27462	22.76793	23.63637	22.39925	0.337	1.86752	4.55084	5.37389	2.51676
0.337	5.7532	11.92793	7.07495	14.00663	0.337	9.20919	6.21534	4.55151	13.11088
0.312	5.7532	11.92793	7.07495	14.00663	0.312	9.20919	6.21534	4.55151	13.11088
0.312	25.9306	12.34599	11.91041	18.26066	0.312	13.79267	9.87041	11.60275	11.98115
0.289	25.9306	12.34599	11.91041	18.26066	0.289	13.79267	9.87041	11.60275	11.98115
0.289	12.24909	19.12864	23.25877	19.34872	0.289	19.47959	24.46735	30.62192	16.68151
0.27	12.24909	19.12864	23.25877	19.34872	0.27	19.47959	24.46735	30.62192	16.68151
0.27	3.75958	7.49901	6.35815	2.06519	0.27	23.10267	15.14524	17.11963	28.92978
0.253	3.75958	7.49901	6.35815	2.06519	0.253	23.10267	15.14524	17.11963	28.92978
0.253	15.72625	18.90726	20.33812	17.02091	0.253	11.06897	20.95474	27.29835	19.88128
0.238	15.72625	18.90726	20.33812	17.02091	0.238	11.06897	20.95474	27.29835	19.88128
0.238	0	3.62711	3.62711	0	0.238	10.88457	13.9315	0	0
0.22	0	3.62711	3.62711	0	0.22	10.88457	13.9315	0	0
0.22	0	0	0	0	0.22	3.04693	0	0	0

Alkylammonium-Smektit SWy-2

bulk	d-Wert (Talk-korr)	d-wert (Mittel-korr.)	KCl_750	d-Wert (Talk-korr)	d-wert (Mittel-korr.)	NaCl_750	d-Wert (Talk-korr)	d-wert (Mittel-korr.)
n03	13.14	13.17	n03	13.11	13.14	n03	13.11	13.14
n04	13.2	13.23	n04	13.2	13.23	n04	13.23	13.26
n05	13.32	13.35	n05	13.31	13.34	n05	13.33	13.36
n06	13.36	13.39	n06	13.35	13.38	n06	13.35	13.38
n07	13.38	13.41	n07	13.37	13.4	n07	13.37	13.4
n08	13.44	13.47	n08	13.47	13.5	n08	13.47	13.5
n09	13.49	13.52	n09	13.55	13.58	n09	13.58	13.61
n10	13.78	13.81	n10	13.89	13.92	n10	13.92	13.95
n11	14.21	14.24	n11	14.32	14.35	n11	14.47	14.5
n12	15.28	15.31	n12	15.32	15.35	n12	15.29	15.32
n13	15.66	15.69	n13	15.7	15.73	n13	15.58	15.61
n14	16.1	16.13	n14	16.18	16.21	n14	16.05	16.08
n15	16.79	16.82	n15	16.92	16.95	n15	16.74	16.77
n16	17.41	17.44	n16	17.43	17.46	n16	17.36	17.39
n18	17.7	17.73	n18	17.68	17.71	n18	17.68	17.71

Schichtladungsverteilung SWy-2

SWy-2	bulk	750 Tage NaCl	750 Tage KCl
Ladungsdichte	Häufigkeit	Häufigkeit	Häufigkeit
0.4048	0.0000	0.0000	0.0000
0.4048	0.0000	0.0000	0.3654
0.3681	0.0000	0.0000	0.3654
0.3681	7.5479	10.8860	11.3684
0.3375	7.5479	10.8860	11.3684
0.3375	11.2948	10.2576	12.3086
0.3116	11.2948	10.2576	12.3086
0.3116	18.6938	17.0298	13.6534
0.2894	18.6938	17.0298	13.6534
0.2894	6.0926	6.1067	4.6388
0.2702	6.0926	6.1067	4.6388
0.2702	7.3842	8.1532	7.8071
0.2533	7.3842	8.1532	7.8071
0.2533	14.1005	7.3825	13.7459
0.2385	14.1005	7.3825	13.7459
0.2385	20.9547	27.1806	19.9499
0.2197	20.9547	27.1806	19.9499
0.2197	13.9315	13.0035	16.1626
0.2028	13.9315	13.0035	16.1626
0.2028	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Alkylammonium-Smektite Lago-Pellegrini

ARG 04 (Gipsader)		ARG 11 (Bentonite)		ARG 09 (Schiefer)		ARG 08 (Gang)	
Ladungsdichte	Häufigkeit	Ladungsdichte	Häufigkeit	Ladungsdichte	Häufigkeit	Ladungsdichte	Häufigkeit
				0.5058			
				0.5058	1.9336		
				0.4497	1.9336	0.4497	
				0.4497	3.6239	0.4497	1.9336
				0.4048	3.6239	0.4048	1.9336
				0.4048	1.0113	0.4048	10.8928
0.3681		0.3681		0.3681	1.0113	0.3681	10.8928
0.3681	11.7338	0.3681	3.4319	0.3681	5.7165	0.3681	2.0667
0.3375	11.7338	0.3375	3.4319	0.3375	5.7165	0.3375	2.0667
0.3375	9.611	0.3375	8.5789	0.3375	9.0594	0.3375	6.4517
0.3116	9.611	0.3116	8.5789	0.3116	9.0594	0.3116	6.4517
0.3116	12.8426	0.3116	14.3777	0.3116	19.7034	0.3116	17.3066
0.2894	12.8426	0.2894	14.3777	0.2894	19.7034	0.2894	17.3066
0.2894	2.394	0.2894	10.6704	0.2894	20.7421	0.2894	20.7405
0.2702	2.394	0.2702	10.6704	0.2702	20.7421	0.2702	20.7405
0.2702	11.5095	0.2702	5.4369	0.2702	13.5509	0.2702	19.9487
0.2533	11.5095	0.2533	5.4369	0.2533	13.5509	0.2533	19.9487
0.2533	11.9391	0.2533	4.7549	0.2533	22.1989	0.2533	18.7934
0.2385	11.9391	0.2385	4.7549	0.2385	22.1989	0.2385	18.7934
0.2385	26.0387	0.2385	4.8244	0.2385	2.46	0.2385	1.8661
0.2197	26.0387	0.2197	4.8244	0.2197	2.46	0.2197	1.8661
0.2197	13.9315	0.2197	32.1986	0.2197		0.2197	
0.2028	13.9315	0.2028	32.1986				
0.2028		0.2028	15.7263				
		0.1931	15.7263				
		0.1931					

Anhang B Auszug aus Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit

Anhang .B.1 Behaviour of smectite in strong salt brines under conditions relevant to the disposal of low-to-medium grade nuclear waste

Heiko Hofmann, Andreas Bauer and Laurence. N. Warr

Abstract

Two industrial bentonites, IBECO SEAL - 80 and TIXOTON TE, have been proposed as potential backfill material in the German Asse salt dome, a test field for the disposal of low- to-medium grade active nuclear waste. Considering the unlikely but possible case of a barrier breakdown with infiltration of a highly concentrated salt brine, the physicochemical stability and material behavior of these bentonites in a saturated salt brine (predominantly $MgCl_2$) at 25°C were studied over the time period of 150 days. Results show no mineral transformations occurred throughout the duration of the experiments and minor dissolution was only active during the first days. Some chemical properties, namely sorption capability and swelling were negatively influenced during contact with the salt brine, but not permanently destroyed. Despite the CEC being reduced in the presence of salt solution, interlayer cation exchange reactions are still active in this environment. The long-term chemical stability of smectite in salt brine is predicted, however, the increased permeability during aggregate formation could lead to physical breakdown of the backfill component.

Eingereicht zur Veröffentlichung bei Clays and Clay Minerals

Anhang .B.2 *XCharge*- ein Programm zur Berechnung der Schichtladung und Schichtladungsverteilung niedrig geladener Phyllosilikate mit Hilfe der Alkylammonium-Methode

Heiko Hofmann, Andreas Bauer und Laurence N. Warr

Zusammenfassung

Die Schichtladung ist eine der wichtigsten Eigenschaften von 2:1 Schichtsilikaten. Kationenaustauschvermögen, Sorption von Kationen, Wasser und organischen Verbindungen sowie Wechselwirkungen mit anderen Mineralphasen und Alterationsprozesse dieser Minerale stehen in sehr engem Zusammenhang mit der Schichtladung. Die Bestimmung der Schichtladung bietet nicht nur die Möglichkeit, diese Minerale zu charakterisieren, sondern auch Alterationsprozesse zu verfolgen. Der vorliegende Bericht umfasst eine ausführliche Dokumentation der Funktionen des Programms *XCharge.* Mit diesem Programm kann die Schichtladung und Schichtladungsverteilung von niedrig geladenen Schichtsilikaten, insbesondere die der quellfähigen Smektite schnell und unkompliziert berechnet werden. *XCharge* wurde in Visual Basic for Applications programmiert und ist in eine Microsoft Excel Arbeitsmappe integriert. *XCharge* bietet die Möglichkeit, die für eine Schichtladungsberechnung nötigen Daten automatisch aus XRD- Quelldateien herauszufiltern, sofern diese in einem ASCII- bzw. Textformat vorliegen. Die zeitintensive Auswertung von Röntgendiffraktogrammen entfällt hierdurch. *XCharge* hilft bei der Dateneingabe durch zahlreiche integrierte Informationsmeldungen und überprüft Daten auf ihre Verlässlichkeit. Mit Hilfe eines Fallbeispiels und verfügbaren Beispieldateien wird der Anwender mit allen Funktionen des Programms vertraut gemacht. Darüber hinaus gibt der Bericht eine Einführung in die Grundprinzipien der Alkylammonium- Methode zur Bestimmung der Schichtladung und Schichtladungsverteilung von niedrig geladenen Schichtsilikaten.

Hofmann H., Bauer A., and Warr L. N. (2002) XCharge- ein Programm zur Berechnung der Schichtladung und Schichtladungsverteilung niedrig geladener Schichtsilikate mit Hilfe der Alkylammonium-Methode nach Lagaly & Weiss, 1971. Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6744, Karlsruhe, 27.

Anhang .B.3 The formation conditions of Cretaceous bentonite and associated volcanoclastic dykes of the Lago Pellegrini, Neuquén, Argentina

Warr, L.N[1]., Hofmann, H[1,2]. & Scheicher, A.M[1].

Abstract

The Cretaceous bentonite deposit of Lago Pellegrini, near Neuquén, Argentina contains an interesting association of an altered ash horizon, overlain by smectite-rich shales and evaporates. A number of volcanoclastic dykes were injected out of the ash horizon and into the overlying shales during the early stages of sedimentary compaction. These dykes were subsequently compacted and folded, attaining a burial compaction fabric that runs parallel to the fabric of the adjacent shales. Low-angle gypsum veins, with sub-vertical crystal fibers, cut much of the above sequence described and indicate formation under high fluid pressure. Based on these field relations and X-ray diffraction, electron microscopy and geochemical study, the conditions of ash alteration are considered. Whereas all three components, the bentonite, the dykes and the shales contain abundant Na-montmorillonite of similar layer charge density (ξ = 0.3 eq/$(Si,Al)_4O_{10}$), an additional mica phase of a higher charge density is present in the dyke. This implies that the alteration conditions of the dyke has some how varied from that of its parent ash. As temperature differences can be ruled out, it is suggested that variations in fluid chemistry and the fluid to rock ratio are the key factors here.

Warr L. N., Hofmann H., and Schleicher A. (2002) Formation conditions of Cretaceous Bentonite and associated volcanoclastic dykes, Lago Pellegrini, Neuquén, Argentina. *Bolder Clays - 29th Annual Meeting of The Clay Mineras Society*, Boulder Colorado, USA, June 8-13, 175.